现代物理基础丛书 36

低温等离子体

——等离子体的产生、工艺、问题及前景

〔俄〕 B.M. 弗尔曼 И.M. 扎什京 编著

邱励俭 译

科学出版社

现代物理基础丛书　36

低温等离子体

——等离子体的产生、工艺、问题及前景

〔俄〕B. M. 弗尔曼　И. M. 扎什京　编著

邱励俭　译

科 学 出 版 社

北　京

图字号：01-2008-2541

内 容 简 介

俄罗斯科学院西伯利亚分院理论与应用力学研究所在朱可夫院士的领导下于1990~2000年陆续出版了一套《低温等离子体丛书》，这是低温等离子体方面的巨著。鉴于其重要性，译者翻译了第20卷，以期对我国等离子体领域的研讨与应用有帮助。本书是《低温等离子体丛书》的结尾卷，总结了20世纪低温等离子体的理论与应用，既提出了存在的问题，又对今后的研究进行了展望。

本书可供低温等离子体领域的科研人员，等离子体化工设备的设计者、工程师以及相关专业的本科生和研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

低温等离子体：等离子体的产生、工艺、问题及前景/(俄罗斯)弗尔曼，(俄罗斯)扎什京编著；邱励俭译. —北京：科学出版社，2011.6
(现代物理基础丛书：36)
ISBN 978-7-03-031341-6

I. ①低… II. ①弗… ②扎… ③邱… III. ①低温物理学：等离子体物理学 – 高等学校 – 教材 IV. ①O53

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第103684号

责任编辑：胡 凯 刘凤娟 / 责任校对：朱光兰
责任印制：钱玉芬 / 封面设计：陈 敬

科 学 出 版 社 出版
北京东黄城根北街16号
邮政编码: 100717
http://www.sciencep.com
源海印刷有限责任公司印刷
科学出版社编务公司排版制作
科学出版社发行 各地新华书店经销
*
2011年6月第 一 版 开本：B5 (720 × 1000)
2011年6月第一次印刷 印张：24 1/2
印数：1—2 000 字数：465 000

定价：78.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换)

译　者　序

译者在为俄罗斯科学院西伯利亚分院理论与应用力学研究所电弧放电物理实验室主任奇马舍夫斯基(А.Н.Тимошевский)博士等做翻译时得到这本书。同时，也得到《低温等离子体丛书》其他卷，从中了解到该研究所从 20 世纪 50 年代就开始研究低温等离子体，主要是研究宇宙飞行器再入大气层的问题——壁的烧蚀问题，这项工作的奠基者就是朱可夫。在他的领导下，该所建立了电弧风洞(差不多与美国国家航空航天局(NASA)同时)，从那时起，就开始了低温等离子体的研究，并逐渐成为苏联低温等离子体研究的中心。该所广泛研究了等离子体发生器、等离子体化学、新材料、等离子体涂层及其在环境保护领域的应用、新型燃烧方式、处理废物等，是世界公认的等离子体研究中心。《低温等离子体丛书》前 18 卷是 1990~2000 年在朱可夫院士领导下陆续出版的，其时间之长、工作量之大毋庸置疑，可以说这是低温等离子体方面的巨著。译者认为，它对中国低温等离子体研究人员很有帮助，因此翻译了这套丛书的第 20 卷，希望对我国低温等离子体的研究与应用有帮助。

为了方便读者了解这套丛书的内容，现列出已出版的各卷名称：

第 1 卷　电弧柱理论

第 2 卷　低温等离子体的控制问题及动力学研究的数学方法

第 3 卷　等离子体化学

第 4 卷　等离子体化学工艺

第 5 卷　电弧燃烧的稳定性

第 6 卷　高频及超高频等离子体发生器

第 7 卷　在磁场里强流弧放电

第 8 卷　等离子体冶金

第 9 卷　低温等离子体诊断

第 10 卷　近电极区域过程的理论与计算

第 11 卷　阴极过程的数学模拟

第 12 卷　超细粉末的等离子体化学合成及其在金属和合金改性中的应用

第 13 卷　等离子体断层扫描(等离子体 CT)

第 14 卷　用等离子体化学合成超细粉末来增强金属材料、聚合材料和弹性材料的性能

第 15 卷　基于等离子体喷涂理论和模型实验的合金水滴热物理碰撞机制

第 16 卷　等离子体无油点燃锅炉和煤粉火焰的稳定燃烧

第 17 卷　热等离子体电弧发生器

第 18 卷　材料加工中的高能量过程*

第 20 卷是《低温等离子体丛书》的最后一卷，前 18 卷是在 1990~2000 年出版的，结尾卷本来计划总结 20 世纪低温等离子体的理论与应用：既提出存在的问题，又对今后的研究做出展望，可是这个工作由于 1998 年 12 月朱可夫的逝世而中断，他的学生及同事完成了最后一卷，并且决定今后再出版一套高温等离子体工艺过程方面的丛书。

邱励俭

2007 年 9 月

* 《低温等离子体》丛书第 19 卷信息不详. ——编辑注

前　言

《低温等离子体丛书》是由朱可夫(М. Ф. Жуков)院士提出并在他的直接领导下完成的，第20卷是其最后一卷。前18卷是在1990~2000年出版的，结尾卷本来计划总结20世纪低温等离子体领域取得的理论与应用方面的成果：既要提出存在的问题，又要对今后的研究方向做出展望。1998年12月朱可夫逝世，这项工作被迫中断。后来，他的学生及同事不仅完成了最后一卷的出版，而且决定出版一套高温等离子体工艺过程方面的丛书。

由于各种原因，第20卷的编写持续了几年，有人建议把这一卷作为朱可夫院士的悼念卷，以此来表彰他对低温等离子体学科发展所做的贡献。参与第20卷编写的有朱可夫的学生，也有他的同事，这些人对他的回忆都是很珍贵的，所以第20卷具有特殊的意义：除了回顾朱可夫取得的科学成就外，也囊括了他对这一领域未来的广泛兴趣。按照朱可夫的指示和建议，结尾卷既包括电弧等离子体理论与实验研究的总结，又包括低温等离子体在一些高温过程中非常有趣的工艺应用。第20卷分为三大部分：

第一部分有朱可夫传记，还有朱可夫自己写的一些文章，这些文章是关于新西伯利亚低温等离子体基地创建过程的，是为了纪念苏联科学院西伯利亚分院理论与应用力学研究所(ИТПМ СО РАН)成立40周年而撰写。第一部分还有一些朱可夫的学生和同事写的热情洋溢的文章以及他们对朱可夫的感谢。

第二部分主要总结低温等离子体发生器、电弧、流动气体理论和实验研究成果，这里不再重复前几卷已经得到的结果，只引出结论性数据，而这些数据是在最近几年取得的，指明了该领域的新方向(不仅包括俄罗斯，而且包括世界其他国家)，既有解析解，也有数值模拟结果，这些内容既珍贵，又复杂(第3~6章、第10章)。在第二部分，总体上，实验研究是辅助的，只是为了说明在实际条件下的相应结果。但在复杂的电弧加热以及非寻常的气体如水蒸气、氢化物、氟化物里，实验研究是主要的(第7、8章)。第6章公布了一些有争议的观点，即电弧过程的复杂性，这也是朱可夫院士经常强调的。朱可夫学派的兴趣不仅仅局限于电弧等离子体，也关注另外一些类型的放电研究(第9~11章)。

事实上，低温等离子体的各种工艺过程在世界发达国家的工业中都已得到应用。第三部分主要集中在前几卷没有涉及或仅仅只有简单介绍的部分。第三部分的内容都是由相关领域的杰出专家撰写的，涉及范围很广，有生产新材料的研究

(第 12、16 章)、空气动力学方面的研究(第 13 章)、镀膜的研究(第 14、15 章)、等离子体化学工艺的研究(第 17、18 章)、能源领域的研究(第 19~21 章)、材料性能的增强研究(第 22、23 章)和阴极腐蚀的热机制研究(第 24 章)。

第 20 卷所引用的材料并不都和电弧放电有直接联系，参与的作者主要是朱可夫的学生和同事，他们的研究领域非常广泛，也是相应领域的领导者，他们把自己的工作写进来。所以第 20 卷和前几卷的传统写法不一样。我们在标题中仅仅写出 3 位主要作者，还有 50 多位学者参与编写，他们的工作在各章会提到。

第 20 卷编者深深感谢朱可夫的所有同事、支持者、学生及朋友。

俄罗斯科学院通讯院士
弗尔曼(В. М. Фомин)

俄罗斯科学院西伯利亚分院理论与应用力学研究所技术科学博士
扎什京(И. М. Засынкин)

朱可夫传记[①]

朱可夫(М. Ф. Жуков)于 1917 年 6 月出生在阿尔罗夫州(Орлов)。他的父亲是铁路车站工人。1931 年朱可夫中学(七年制)毕业，进入莫斯科轴承工厂附属函授学校学习。在那里他掌握了车工、钳工、铣工的专长，在工厂附属函授学校毕业后被推荐到“工人系”，入学便读了二年级，于 1935 年完成学业。

学习期间，他对天文和火箭技术非常感兴趣。“工人系”的学生有机会重新选择职业或进入大学，但要通过竞争。此时对于年轻的朱可夫来说，有一些困难，尽管他已经熟悉了许多高等学校的课程，但没有足够的生活经历。

这时，一个意外的机会不期而至，他写了一封信给当时的空气动力研究院著名学者车沃尔可夫斯基(К.Э.Циолковский)。朱可夫没指望车沃尔可夫斯基会回信，但他很快便收到回信。车沃尔可夫斯基当时被任命为莫斯科大学(МГУ)数学力学系教授，这封信决定了朱可夫的命运。1935 年，他通过考试成为莫斯科大学的学生。

大学毕业，通常国家对高等学校大学生的预分配就没有了，相伴而来的是卫国战争的开始。

1941 年，意想不到的新生活开始了，朱可夫没有像通常那样被派往大学担任教学工作，而是被派到茹可夫斯基中央气动研究所 1 号实验室做研究工作。在战争的前几个月，他曾在那里参加了火箭系统部分环节的计算工作。1941~1942 年，朱可夫工作、生活在新西伯利亚，中央气动研究所的部分研究人员也撤退到那里。1941 年 9 月，他在阿布拉莫维奇教授和乔连科夫副博士的直接领导下进行了涡轮发动机部件的估算，以满足研制新一代飞机提出的要求，而且完成了一些具体的国防任务。在完成这些任务时，他已经是高级工程师。

1943 年，他们撤回莫斯科，继续在莫斯科中央空气研究院(ЦАГИ)开展工作。然后(1946~1956 年)在巴拉诺夫中央航空发动机研究所(Центральный Институт Авиационново Моторостроения ЦИАМ им.П.В.Баранова)，朱可夫以高级研究员的身份主管研究部。在中央航空发动机研究所工作期间，他攻读莫斯科航空学院研究生(1946~1949 年)，并于 1950 年取得副博士学位。朱可夫在中央航空发动机研究所进行了高水平的研究，从 1942 年开始研究新型发动机(超声速压气机)的一些部

① 材料选自：俄罗斯科学院西伯利亚分院理论与应用力学研究所. 人物、时代、事件. 新西伯利亚出版社，2000. 82~85

件。在研究部的这一时期，朱可夫(和伊利舍夫等)进行了各种形式绕流的理论实验研究，包括新一代航空发动机透平压气机叶栅和超声速或跨声速流动。为进行0.7~1.5 马赫数的实验，就要建立一种专门的风洞，当时在世界上还没有这样的风洞。后来才知道，相同的工作在美国国家航空航天局(NASA)、苏联莫斯科中央空气研究院和朱可夫的研究部分别独立进行(当时是严格保密的)，这项研究对发展超声速航空起了很大作用。有趣的是，在用不同结构解决跨声速气动风洞的“扩散”问题时，三个研究单位的最后研究结果完全一样：在“扩散”喷管断面速度场有高度的均匀性，喷管形状具有普遍性，可以用部分气体经过喷管旁边的气道调节喷管出口速度。1952 年结束这个工作后，朱可夫等曾经出版一本论文集《在跨声速和超声速下叶栅的理论与实验研究》。

从 1956 年起，朱可夫的科学兴趣转向研究等离子体气体放电，同时设计了强电弧等离子体发生器。由于当时苏联顺利地发射了洲际火箭，所以他对军事航空的兴趣降低了，他的研究方向发生了巨大的转变。

1954~1956 年，朱可夫在航空工业科学院讲授气体动力学，所在教研室的名称是发动机理论、结构和计算教研室。当时，为了给学生备课，他写过几本参考书。同时，他在全苏机械制造函授学院授课，讲授理论力学。在理论与应用力学研究所研究生部和茹可夫斯基军事航空学院军事研究班里，朱可夫对储备高质量的人才给予了很大关注。

1959 年 1 月，朱可夫接受了赫利斯坦诺维奇 (С.А. Христиановича)院士的邀请，根据苏联科学院主席团的调令，他离开了中央航空发动机研究所，被任命为苏联科学院西伯利亚分院理论与应用力学研究所(Институт Теоритической и Прикладной Механики，ИТПМ) 等离子体动力学研究室主任。从那时起，他开始了西伯利亚科学中心的科学和组织活动，并着手建立电弧放电实验室。

从那时起，朱可夫几十年的科学活动都和气体等离子体放电及其稳定性、邻近电极过程研究有关，包括高效电弧发生器的设计及其在低温等离子体过程中的应用。

电弧放电实验室的建立为今后建立宏大的等离子体部奠定了基础，等离子体部里的高水平博士、副博士就是在研究所中成长的。为了深刻地理解发生在电弧发生器里的等离子体复杂现象(在电极表面和其他过程中的现象)，等离子体部培养了很多交叉学科如冶金、气体动力学、热物理、化学等学科方面的专家。

1959 年 3 月，根据苏联科学院西伯利亚分院主席团的任命，朱可夫担任苏联科学院西伯利亚分院理论与应用力学研究所副所长，主管科学工作。开始的两年，他不得不花费大量精力去建设该研究所行政大楼和气动力学大楼、压气机站和储气站。1961 年负责这项工作的副总工程师被撤换，他接手了副总工程师的工作。

1962 年，朱可夫完成了博士论文答辩。1965 年，赫利斯坦诺维奇院士回到莫斯科，在这个过渡时期(1965 年 5 月至 1966 年 8 月)，实际上是朱可夫在领导该研究所。

1966 年 8 月，斯特鲁曼斯基(В.В. Струминский)院士被任命为理论与应用力学研究所所长。朱可夫担任副所长，同时他还领导等离子体动力学部。1968 年，朱可夫当选为苏联科学院通信院士。

1970 年，根据苏联国家科学技术委员会(ГКНТ СССР)关于调整科学力量的决议，苏联科学院西伯利亚分院主席团(СО АН СССР)决定将等离子体动力学部全体成员与研究方向合并到苏联科学院西伯利亚分院热物理研究所(Институт Теплофизики СО АН СССР)。1996 年，根据俄罗斯科学院西伯利亚分院主席团 176 号决议(发布于 1996 年 7 月 15 日)，将等离子体动力学部重新搬回理论与应用力学研究所，在这里已经形成了整个的研究基础，因为那时国家遭受严重的财政危机，电能开始涨价，在热物理研究所不可能完成实验基地的建设，通过研究所和实验室的共同努力，原有的课题才得以被保留，并有被扩大的可能。

1970 年底，根据那维宾也法院士(М.А.Лаврентьев)的倡议，在新西伯利亚城建立了一个设计局“Энергохиммаш”(现在叫新西伯利亚化工机械局)，里面有专门的能源化学机械设计部门，专门设计与等离子体技术有关的工艺过程，从最开始，朱可夫就是设计局的科学领导(顾问)。

朱可夫 1975~1990 年成为苏联科学院西伯利亚分院主席团成员，1975~1980 年兼任苏联科学院西伯利亚分院主席团秘书长。

由于在卫国战争期间的忘我工作、多年来富有成效的科学活动以及在培养高素质科技干部工作中的巨大贡献，朱可夫被授予卫国战争劳动奖章，劳动红旗勋章，十月革命勋章，人民友谊勋章，卫国战争胜利 30 周年、40 周年、50 周年奖章(对应 1975 年、1985 年、1995 年)，“劳动能手”奖章。

1981 年，朱可夫因组织保加利亚科学院和苏联科学院在科学技术上的合作而被保加利亚科学院授予奖状。

1982 年，由于在气体放电等离子体过程中卓有成效的研究以及在建立高效的低温等离子体发生器方面的贡献，朱可夫和同事乌留科夫(Б.А.Урюков)以及许多部门的学者都被授予苏联国家奖。由于“高温下的热交换”，朱可夫与卢卡索夫(В.П.Лукашов)获得苏联科学院奖与捷克斯洛伐克科学院国家奖。

1995 年，由于朱可夫出色的科学研究工作，吉尔吉斯斯坦授予他荣誉奖状。

15 年中，朱可夫一直担任苏联科学院西伯利亚分院《科学通报》主编、*Beitrage Plasmaphysik* 杂志编委、苏联科学院杂志《建立新材料的科学基础》学术委员会主席。他参与撰写了 230 篇文章、12 本专著，并拥有很多专利，还是 20 卷《低温等离子体丛书》的主要倡导者和主编，1990~1996 年，这套丛书出版了 16 卷。

1992 年，朱可夫被选为火箭与航空科学院院士、工程科学院荣誉成员。1995 年，他成为国际能源科学院成员。

朱可夫具有一种锲而不舍的精神，他对培养高水平的科研人员非常关心，不论是在等离子体动力学部还是在其他单位——那些做了类似题目的单位(包括苏联加盟共和国的研究所)都是如此。

由于朱可夫及其学生的努力，俄罗斯科学院西伯利亚分院科学城创立的低温等离子体物理学派在俄罗斯和国际上得到承认，在乌克兰的基辅(Киев)、阿尔马塔(Алма-Ате)、比什凯克(Бишкеке)和圣彼得堡(Санкт-Петербурге)等很多城市都有低温等离子体学派。朱可夫花了很大的精力组织全苏联以及国际等离子体的讨论会和学术会议。1976 ~1995 年，在近 20 年里，他领导了区域性西伯利亚计划，这是具有国家意义的科学研究和应用纲领长期规划，也是“新材料与工艺”的重要部分。这个部分包括两个重要的任务：在设计的方法、工艺上允许实现封闭循环经济(生态的)、环节少(节省能源)、过程快(节省金属)、自动化简单(省劳力)、新材料的机械设计；最大限度地促进高等学校人才的培养，包括出版专著、教科书、直接参加教学过程(演讲)。

对自己严格要求，对同事的意见高度尊重，专注科技进展，深切关心战友的命运。这就是朱可夫在西伯利亚科技社会中令人高度尊敬的实质。

目　　录

第三部分 等离子体工艺过程

第一部分　关于朱可夫院士

第 1 章　人物、时代、事件[①]

1958 年夏天，赫利斯坦诺维奇(С.А.Христиановича)院士通知我，要在新西伯利亚科学城建立理论与应用力学研究所，并且建议我领导一个有关气体放电等离子体的新方向，我完全同意他的建议。这个所的研究计划包括研究高速空气动力学、激波、磁流体力学、矿山岩土力学以及一些关于动力设备和等离子体的研究。

1958 年 12 月，我第一次参观苏联科学院西伯利亚分院(Сибирское отделение，Академия Науки СССР)，并访问了正在建设的新西伯利亚科学城(Академгородок)，立即被那里的工作规模、深远的设想所震惊，同时也被参加建设的人们的忘我精神、非同寻常的热烈气氛所感染，他们的团队精神也令我感动。那时，我有很多机会和这个所的工作人员、西伯利亚分院的领导见面，他们的形象都深深地留在我脑海里。首先，我认识了特拉肥美科(А.А.Трофимуком)院士，在访问过金河谷(Золотая долина)以后，我做出了最后的决定——这次在新西伯利亚作短暂的停留。那时我想起了两个战争的片段：一个是从中央空气动力研究所撤退到新西伯利亚的时期，另一个是我与费特齐基根(Н.П.Ветчинкин)院士、阿波拉莫维奇(Г.Н.Абрамович)教授交往的过程。因为此后多年我们的工作不仅解决国防问题，而且还解决飞机涡轮发动机的远景问题。当时所有人只有一个目的：一切为了前线。

1959 年 1 月 1 日，决定成立苏联科学院西伯利亚分院主席团，我被派往苏联科学院西伯利亚分院理论与应用力学研究所(ИТПМ СО АН СССР)，担任电弧放电实验室主任。从那时起，我的科学兴趣就和等离子体气体放电的特性研究、低温等离子体及其应用联系在一起，并把它们应用在高温工艺的过程中。我们还建立了实验室，后来这个实验室也成为等离子体动力学蓬勃发展、培养高素质人员的基地，从这里诞生了理论与应用力学研究所和西伯利亚分院热物理研究所(Институт Теплофиэики СО АН СССР)。从 1958 年开始，这些研究所迁到新西伯利亚航空研究基地(Сибирское НИИ)，由毕加林(Б.Б.Белянин)领导。他给我们这些所的成长提供了各方面的帮助，所长是助人为乐的典范，只要有事相求，他一定答应。实际上一年之后，我们就开始气体放电等离子体的理论与实验工作。在组织实验室以及建立等离子体动力学部的同时，我们也创造互助的氛围，这里有很

① 截至 1997 年底收集的材料

多年轻的专家，他们来自全国各个大学，具有很强的独立工作能力，而且有自己鲜明的观点。一名现代学者最本质的东西应该是拥有独立的工作能力并愿意和他人建立一个团队，且从不侵占别人的劳动成果。对我们来说，最好的例子就是赫利斯坦诺维奇院士。他实际上创造了所有的科学思想。在这个研究团队里也有很多有创见的年轻专家。例如，扎可达止明斯基(Л.А.Заклязьмиский)、乌留科夫(Б.А.Урюков)、什马了可夫(В.Я.Смоляков)、奇马舍夫斯基(А.Н.Тимошевский)、达达诺夫(Г.Н.Б.Дандаров)、达托夫(Г.Ю.Даутов)、沙可诺夫(В.С.Соколов)、沙兹诺夫(М.И.Сазонов)、安沙达夫(А.С.Аньшакав)后来都成为科学博士以及新的学科方向的领导人。一些人成为大学校长，如沙可诺夫、达达诺夫。1959 年 3 月，苏联科学院西伯利亚分院主席团任命我为副所长，负责科研工作。这不仅对西伯利亚分院很重要，而且对建立科学研究的将来方向、培养年轻科研人员也非常重要，我们与国立新西伯利亚大学联合，成立了气体动力学教研室。赫利斯坦诺维奇院士曾经领导这个教研室，在那里建设了行政大楼和气动力学大楼、压气机站和储气站。

1959 年，理论与应用力学研究所曾经组织一个研究新型燃烧的实验室，由技术科学博士雷尔杜新(Н.А.Желтухин)领导。我们在 20 世纪 50 年代无数次相遇，而且和军事机关的专家如柯罗列夫(КБ С.П. Королева)讨论过很多问题，包括超声速火箭设备 V-2 等。[①]

电弧放电物理实验室也成长得很快，因为我当时提出了，也是我在空气动力学 1 号实验室里得到的想法：研究低温等离子体并将其应用在气动力学中。1987 年，当时我在西伯利亚分院工作，由于在空间技术方面的工作，我被授予卡拉列瓦(С.П.Королев)院士奖章。

空气动力学院在各个学科方向都取得进展，在苏联科学院西伯利亚分院的这种组织结构下，这些研究所群成为一些不同领域卓越学者接触的好地方，尤其是在起初工作时，连建立巨大科学基地的设想都可以在科学城里提出。这种良好氛围的形成要完全归功于我们的西伯利亚分院主席团。

研究所曾经与水利研究所、地理研究所、晶体研究所、矿山研究所、化学研究所等建立良好的关系，与一些城市大企业的领导建立联系，为理论与应用力学研究所的发展奠定了很好的基础，如列卡诺夫(В.Чкалова)航空工厂厂长瓦尔格(С.Г.Ванаг)、西伯利亚机械制造工厂(Сибселмаш)科托夫(Ф.Я.Котов)、化学中心(Химконцентрат)符拉索夫(П.С.Власов)、西伯利亚电镀工厂(Сибэлектротерм)莫哈(В.П.Муха)等。我们在一起共同制定科研规划和经营方略，我们努力坚持一个重

① 这里的信息材料是指 1997 年底的

要原则——研究所一定要市场化，把科学成果推向市场，反过来，他们的产品促进了理论与力学研究所研究方向的形成。

赫利斯坦诺维奇院士不止一次强调，在快速发展新西伯利亚生产能力的同时，应该按新的方式来组织它的科学研究。要做的事首先应该是客户所需要的。从一开始，研究所就成功地组织了各种各样的讨论会。在电弧放电实验室的物理实验中，他们很快就懂得把“集体的智力攻击”对准一些没有解决的或不清楚的问题(乍一下看来，这些问题在这个领域可能是足够“离奇”的)。

举两个例子来说明。1968~1969 年，在研究增加等离子体发生器工作寿命这一课题的时候，我们用圆柱形的钨棒在氩气环境中放电，这样钨棒就会被腐蚀，我们发现在静止的阴极斑点里，腐蚀不是从电极端部开始的，而是从远离靠近弧的表面开始，而且与弧的表面有一段距离，所以在电弧燃烧 1h 后(I = 100A)阴极的长度不是减少而是增加。实验的数据看来有一点奇怪，所以科技界开始有人在学术会议上反对这些数据，认为这些数据不可信，而且以后的确发生了反复的现象。后来我和物理数学博士达达诺夫单独设计了一个含有钨棒的阴极回路，电流达到 1000A，它的腐蚀比标准的阴极回路的腐蚀小三个量级。另一件怪事发生在 1962~1963 年。在研究氩气环境中靠近径向的电弧时，在圆柱底端出现了奇怪现象，这件怪事的本质在于用电影胶卷记录下来的现象，存在于一至两个或更多个电流通道里。在很长一段时间内，这一现象被解释为电流与壁的分流现象。随着分流过程的进行，通电流的管道里存在很多量级的差异。经过几年的工作，技术科学博士奇马舍夫斯基发现这一现象的本质，指出在几个通流管道里的稳定性，阴极没有稳压电阻，在它附近有一定的热发射突台，它是压在铜阴极上，导致建立在独特的阴极，在它的通道上有很大的电流。

扎可达止明斯基、乌留科夫、什马了可夫、苏欣宁(Ю.И.Сухинин)总是积极地参与实验室的讨论，达托夫、弗里得别尔格(А.Э.Фридберг)、基舍尔(В.С.Кисель)、里别捷夫(А.Д.Лебедев)等也经常参加。讨论会经常持续几个小时，大家争得面红耳赤，每个人都希望发表自己的观点。

一些卓有成效的讨论总是令人难忘的。在格里格雷耶夫(В.Д.Григорьев)的领导下，实验室的设计师们(包括斯特连科(С.В.Стороженко))在 1961 年设计了第一个新西伯利亚的等离子体发生器，而且在西伯利亚科研中心里建立了等离子体实验台。在 1962 年，他们就可以研究一系列电弧放电的基本过程，这些放电都是发生在等离子体放电室里。多年以来，建立新型的有效的等离子体发生器的研究工作实际上是在理论与应用力学研究所进行的。1967 年，苏联科学院院长克尔的什(М.В.Келдыш)院士视察了理论与应用力学研究所，随行的还有国家科技委员会主席克里宁(В.А.Кириллин)院士，他们对所里工作给予很高的评价，包括等离子体

部的工作。

此后，所里曾经讨论过几种复杂的理论模型。为了描绘流动管道里的电弧，考虑了等离子体磁流体动力学的不稳定性——足够复杂的现象，需要用概率论来描绘理论模型(乌留科夫、里别捷夫)，乌留科夫在这些结果的基础上建立了解决电弧理论的途径，就是在实验中找到一个研究层流中燃烧电弧理论的方法，该方法对建立系统弧的燃烧也是有效的，并能够建立电弧的紊流理论。

从 20 世纪 60 年代一直到 70 年代初，我们及一些国外的研究者都取得了大量成果。

在等离子体发生器中，物理过程及其数学描述极其复杂，这就产生了一个迫切的要求——对这些基础研究进行总结和思考。在相似理论和因次分析的基础上，我们得到了磁流体动力学方程组的一些物理过程的相似准则，这些过程发生在几乎相同的等离子体发生器中，电极有相同的极性，包括电源。这样就可以把等离子体发生器中的过程用一些共同的方法进行总结(这是由朱可夫和达托夫提出的)。这项工作于 1973 年底完成。库塔捷拉泽(С. С. Кутателадзе)院士及其学生是世界上最早应用我们研究成果的研究小组，用它总结出等离子体发生器的电弧伏安特性及热特性。

1993 年，西伯利亚分院热物理研究所等离子体动力学分部在广泛总结很多材料的基础上，分析了轴向等离子体发生器的积分电特性与热特性，并整理成能够进行直线型等离子体发生器工程计算的公式汇编。现在，这项工作已经完成，在显示屏上可以直接显示自动设计这种等离子体设备发生器与结构的系统。

1963 年 5 月，根据实验室的提议，在苏联科学院西伯利亚分院理论与应用力学研究所所长赫利斯坦诺维奇院士的积极支持下，新西伯利亚科学城召开了第一届全苏等离子体发生器会议，这为当时全国在低温等离子体领域的专家力量的团结协作奠定了基础。从此，这个专业学术会议定期举行。为广泛吸引等离子体领域的专家及工业部门工程技术人员的参加，后续的学术会议轮流在苏联各加盟共和国的首都举行。例如，第三届全苏低温等离子体发生器会议在明斯克(Минске，1967)举行，第四届在阿尔曼阿特(Алма-Ате，1970)举行，第六届在伏龙芝(Фрунзе，1974)举行，第十届——十周年特别纪念会在库纳斯(Каунасе，1986)举行。

在漫长的 35 年间，共举行了 11 届全苏低温等离子体发生器学术会议。其中 3 届是国际会议，有来自美国、加拿大、法国、联邦德国、民主德国以及其他国家的学者参加。

在苏联科学院西伯利亚分院理论与应用力学研究所等离子体动力学部迅速发展的同时，苏联国内外产生了许多等离子体的研究方向，后来成立许多独立的学派，带头人有乌留科夫教授(乌克兰)、日巴耶夫(Ж.Ж. Жеенбаев)院士和恩格坦

(В.С.Энгельшта)教授(吉尔吉斯斯坦)、全苏工程科学院的波洛托娃(А.В.Болотова)院士和马舍尔列(В.Е.Месерле)教授(哈萨克斯坦)、亚斯科(О.И.Ясько)教授(白俄罗斯)和达托夫教授(塔吉克斯坦)。除此之外，在解决问题时的视野开阔、考虑全面，加上紧密合作，我们的一些杰出领导人物之间一直保持联系，尽管大家工作在不同的科学技术领域和俄罗斯的不同城市，如技术科学博士乌留科夫教授、技术科学博士苏兹诺夫(М.И.Сазонов)教授等。

举办学术性会议、专题讨论及出版这些会议、讨论会的论文集和会议录，扩大了我们和国内外学者的接触范围。等离子体部的科技人员也成为国际会议的参加者、组织者，有的还成为国际等离子体刊物的编委，如朱可夫、苏罗连科(О.П.Солоненко)。

除了举办传统的全苏学术性会议和热等离子体的专题讨论会外，我们还系统地举办了西伯利亚区域性的等离子体发生器及其物理的讨论会。我们积极主动地与生产进行联系，在这段时间科学与生产之间不仅存在“分水岭”，而且还存在“双向运动的桥梁”。“分水岭”的作用是让学者能够深刻了解研究过程的物理本质、发现自然界新的现象、不断地积累科学潜能和完善技术方案。“双向运动的桥梁”就有可能准确解决现实存在的问题以及在生产中存在的远景问题，而且生产还能产生经济效益。在斯特鲁曼斯基(В.В.Струминский)院士领导苏联科学院西伯利亚分院理论与应用力学研究所期间，我们在专利发明方面取得了很大的成就。

创造新的技术和有前景的工艺是最新成就“扩散”的基础，并从“扩散”的道路来看是无限的。但需要通过不寻常的途径来发展，科学和生产是一种双向主动的，带有一定风险的“扩散”。几十年来，我们一直在努力地实现这个思想——勇攀世界科技成就的最高峰，这是我们工作的主题。

在工作中，我们把任务紧紧支撑在“生根地区”这一有深远意义的决策上。这是由“西伯利亚”计划的拉弗连捷夫(М.А.Лаврентьев)院士提议和领导的(包括马尔丘克(Г.И.Марчук)、特罗弗里克(А.А.Трофимук)、多布连诺夫(Н.Л.Добренов)等院士)。

20 世纪 60 年代末，等离子体工艺已经顺利应用于从裂解液态和气态碳氢化合物、重油及化工生产的废物中提取有用物质。后来才清楚，尽管我们是苏联科学院西伯利亚分院理论与应用力学研究所的一个很大的研究部，但要保证实现这些工艺任务，力量还是不够的。20 世纪 70 年代初，我们组建了一个专门的设计院——动力化学机械局(Энергохниммаш) (现在叫西伯利亚化学机械局(Новосибирск НИИХиммаш)。它的任务是设计工业实验用的等离子体技术设备的样机。这个部门由科研人员和设计师组成，他们先在苏联科学院西伯利亚分院理论与应用力学研究所实习，我被任命为这个部门的科学领导人。

在赫利斯坦诺维奇(С.А.Христиаинович)院士之后，许多卓越的学者曾经担任过该所的领导。对于这个集体来说，领导的更迭，都有正面及负面的影响。每一位领导都对研究所的进一步发展方向有自己的想法，这是由不同领导的科学兴趣所决定的，这就等于有一股射流，促使集体用不同的方式处理问题，从而丰富了解决任务的方法。

任何一个研究所在财政上都要受国家预算的限制，因此总是要砍掉一些“旧”的方向，尽管这些“旧”方向仍有现实意义。

1966 年，斯特鲁曼斯基院士被选为苏联科学院西伯利亚分院理论与应用力学研究所的所长。在此以前，他曾经在中央空气动力研究所工作了许多年，是空气动力学领域的著名专家，他的工作方式是“急风骤雨”式的，并且非常固执。他到任后，立即把空气动力学领域的研究范围扩大，同时以最快的速度开始建造降低湍流的风洞，这不可避免地要砍掉一些已经形成且当时具有前景的方向。这时等离子体动力学部也积极地设计了用于跨声速风洞的大功率等离子体发生器。

1969 年，政府的国家科学技术委员会(ГКНТ)颁布了集中科技力量于主攻方向的决定，这个决定也影响到苏联科学院西伯利亚分院理论与应用力学研究所气体放电等离子体研究。考虑到在西伯利亚分院热物理研究所中有许多课题更接近能源研究，可以更直接地实现为国民经济服务的目的，而且在研究方法上也和莫斯科中央气动研究所研究等离子体的课题类似，西伯利亚分院主席团决定合并这两所的部分研究方向，在 1970 年 2 月把苏联科学院西伯利亚分院理论与应用力学研究所的等离子体部划归西伯利亚分院热物理研究所。只在莫斯科中央气动研究所留下研究超声速风洞设计等离子体发生器的一个小组。

1963 年，苏联科学院西伯利亚分院理论与应用力学研究所等离子体部中出现了等离子体化学的研究方向。当时，在研究改进沙拉托夫化学联合企业(Саратоваский химкомбинат，总工程师是列什特孟耶夫(Решетмев))的直线电弧等离子体发生–反应器时，发现可以利用天然气甲烷得到乙炔。类似的反应器首先在德国的工厂使用，然后是罗马尼亚波尔泽斯坦城(Румынии)和沙拉托夫(Саратов)。这个方向的研究取得了一些进展，还需要研究的是：在工业规模等离子体发生器中电弧燃烧的稳定性；电极的结焦及工作寿命；建造交流等离子体化学反应器的可能性及相应产生的其他课题。

1964 年，等离子体化学方面的工作归入苏联科学院西伯利亚分院物理化学力学聚合所(ИФХИМС СО АН СССР，所长是技术科学博士列夫宁科)，该所建立了等离子体化学聚合实验室(科技领导人是技术科学副博士科尔尼诺夫)，主要研究如何得到各种材料的氧化物、碳化合物和氮化合物的超细粉末(УДП)。很快，在等离子体部的领导下，来自阿尔马-阿塔动力研究所(波罗托夫教授)和冶金研究所

(卡列夫斯基教授)的专家也参加了这项课题，现在已有生产超细粉末的工业设备。

1968 年，等离子体部的研究人员参加了第三届国际理论与应用化学学术性会议，并在会上报告了在等离子体化学领域的研究结果。

在开始组织苏联科学院西伯利亚分院理论与应用力学研究所最初的 10 年，我们已经和科学院其他所接触并建立联系(等离子体化学实验室，波辽克(Л.С.Поляк)教授；气体研究所，莫斯科；基辅的研究所，列宁格勒的研究所及其他城市的研究所)，而且也和许多工业企业和部门建立了合作关系(上述提到的沙托夫化学联合体，新西伯利亚“化工机械”，“西伯利亚电化工所”和国家化工委员会)。

在 20 世纪 70 年代末期，已在国内外获得广泛承认的西伯利亚热等离子体学派又开始描绘新的设想：虽然有大量的研究结果在国内外杂志上发表，但在大多数情况下，文章往往是“短命的蝴蝶”，仅仅起到信息传播的作用，为了等离子体学进一步的发展，需要出版专著。

当时，在世界科技文献中，还没有系统描述在等离子体发生器放电室中电–热物理过程的书。所以在 1968 年，等离子体部产生了出版专著的想法，这本专著在 1973 年出版，专著的名称是《气体电弧加热器》(等离子体发生器)，作者是朱可夫、司马连科夫、乌留科夫，这本专著总结了西伯利亚等离子体部前十年实验的结果，即使在今天，这些工作也不失其科学意义。然后，又出版了《热等离子体的应用动力学》(朱可夫、克罗克耶夫、乌留科夫)。至今，这两本书对专家来说，仍是很好的指导教材，这反映了低温等离子体在物理和技术上的重要成果。

1969 年，在等离子体部中产生了出版有关电弧放电等离子体三卷本的想法，这在苏联学者及国外同行中引起热烈反响，他们都积极参与。1977 年出版的第一部分，反映了这一时期在苏联、美国、德意志民主共和国、德意志联邦共和国及其他国家研究课题的状况，而且指出进一步发展的方向。在最近许多年又出版了有关近电极过程、新材料、新工艺等方面一系列的专著，它们的基础都是等离子体。

为了总结等离子体部长期从事等离子体方面的研究成果，西伯利亚热物理研究所(Теппофизики СО АН СССР)准备出版 20 卷低温等离子体系列丛书，这也是在第十届全苏低温等离子体发生器学术性会议上讨论决定的 (Каунас，1986)。从材料内容与结构上看，这套丛书带有百科全书的性质，作者是由苏联国内的知名专家组成的庞大集体。现在看来，这不仅在苏联国内，在国际上也是绝无仅有的。在这一系列出版物中系统地总结了这个领域里已经取得的所有重要成果，既有理论的，也有应用的。

我想强调的是，这套丛书的最后一卷其价值非同一般。这要感谢苏联科学院西伯利亚分院主席团及其院士主席在精神上、物质上的支持，如果没有这些，现

在这本书还只能停留在手稿阶段。

直到现在，等离子体部的同事一共出版了 12 本专著、10 本参考书，发表了上百篇文章。

由于在研究气体放电等离子体过程中取得的成就和建造大功率直线低温等离子体发生器取得的功绩，1982 年，朱可夫、乌留科夫及其研究组同事获得了苏联国家奖；1985 年，由于“在高温下的热交换”方面的工作，朱可夫和鲁沙科夫(В.П.Лукашов)获得苏联科学院及捷克斯洛伐克科学院奖。

我衷心期望我们年轻的科技工作者好好审视已经走过的年代。正如古谚所说：“船不是经常有顺风，也没有固定的泊地。”同样，在科学中也没有那样容易的事，年轻的科技工作者一定要给自己提出明确努力的目标，学会独立工作，不怕碰壁。青年人工作要有创新，不要怕暂时的挫折，同时要学会和导师一起分析失败的原因，没有自我分析，就会重复犯错误，甚至丧失对工作的兴趣。青年人必须有广阔的视野，并要学会耐心对待批评。

简单地回忆等离子体动力学部走过的道路，读者就会了解它的创立、在多方面的活动、如何建立国内外的接触和联系、如何把基础研究和解决实际任务综合起来。科学研究和人才培养相结合是研究部工作的基本原则，同时，在发展等离子体动力学部的优先任务和制定高水平的新工艺方面也带来重要贡献，并且极大地促进新专著、教材及论文集的出版。20 卷《低温等离子体丛书》的出版将为我们等离子体动力学部带来更辉煌的成就。

M. Ф. 朱可夫

第 2 章　学生、同事及朋友对朱可夫的怀念

——纪念光明磊落的朱可夫

现在，人世间有教养的那部分人形成了一个坚定的信念：在我们生活的小小地球上，我们中间一直有这样一些人：他们追求光明、善良、挚爱和正义。例如，拉丹列斯基(Сергий Раднежсий)、沙罗夫斯基(Серафим Саровский)、沙哈罗夫(А.Д.Сахаров)、李哈乔夫(Д.С.Лихачев)都是非常出名的。但是也有许多普通而又谦虚的人，他们的事迹成为几代人的典范，朱可夫就属于这种人。

朱可夫是 20 世纪卓越的学者，命运也很青睐这个伟大的人，在他面前总是有艰巨的任务让他去完成。

朱可夫还是副博士时，就到了科学城，他和赫利斯坦诺维奇院士一起建立苏联科学院西伯利亚分院理论与应用力学研究所。高级工程师朱可夫度过了战争年代，而且在阿布拉莫维奇(Г.Н.Абрамович)教授的领导下进行了超声速喷气发动机的涡轮部件的计算，在那些困难的战争年代，朱可夫生活、工作在新西伯利亚。1943 年，他由新西伯利亚回到莫斯科，在莫斯科中央空气研究院继续这些工作，从 1946 年起，他以高级研究人员的身份主管巴拉诺夫中央航空发动机研究所(Центральный Институт Авиационново Моторостроения ЦИАМ им.П.В. Баранова)，他以在这里的研究成果为主要内容撰写了副博士论文，并在 1950 年完成了副博士论文的答辩。绕流航空发动机涡轮压气机叶栅是新一代跨声速发动机的部件，为此，需要建立专门的风洞，那时世界上还没有类似的风洞(现在知道美国国家航空航天局(NASA)那时也开展了相似的研究)，而在苏联的这项工作是朱可夫领导的研究组承担的。这项工作的顺利完成，奠定了当时发展超声速的基础，他们建立的设备在喷管断面具有均匀流动的特性，而且在喷管的出口可以调节速度，部分气流可以经过壁周围边部通道流出。建立喷管壁边部通道的想法是赫利斯坦诺维奇院士在战争年代提出的，后来在具体的气动设备中实现了它的结构，而且为以后顺利实验发动机奠定了基础。

现在很难设想，是怎样的理由使年轻的、工作出色的莫斯科中央空气研究院研究部主任朱可夫完全改变了自己的科研方向，开始设计强电弧等离子体发生器。发生在等离子体发生器里面的气体流动过程完全不同于普通气体的流动，朱可夫不得不去研究低温等离子体的流动以及一系列的静电极过程，不解决这些问题，

就不可能建立大功率的等离子体发生器。1959 年，朱可夫和赫利斯坦诺维奇院士投身建设年轻的理论与应用力学研究所，那时，他们的科学研究题目刚刚开始形成。就是从那时起，朱可夫就开始在苏联科学院西伯利亚分院组织科学活动了。

当时，苏联科学院西伯利亚分院主席团任命朱可夫担任理论与应用力学研究所的副所长，主管科研工作。除了在所里筹建新的科研方向外，朱可夫还要兼顾建设所里的气动力学大楼和压气机站。在那个困难的年代里，朱可夫并没有因此停止自己的科研活动，1962 年他顺利地完成了博士论文的答辩。他的工作既有科研工作也有管理工作。赫利斯坦诺维奇院士接手了所里的总工程师法捷耶夫(Е.А.Фадеев)的工作，因为总工程师的大部分工作是和建设有关系，这样朱可夫就可以集中精力来建设研究等离子体动力学的实验设备。

特别值得一提的是朱可夫的工作作风，他不单干，而是习惯于集体工作，也很温和，而且能够清楚地表明完成任务的必要思想，你可以跟他一起进行讨论，讨论并不仅限于科学题目，在需要的时候，他会毫不犹豫地打断你的讲话。朱可夫领导下的科学讨论会就像智力“轰击”那些没有解决和不清楚的问题，这些问题乍一看是离奇的，但是其中包含了很多新领域的萌芽，而对这些问题的解释和后续的研究，将成为学生很好的论文材料。

朱可夫和学生一起耐心而详细地研究了很多电弧等离子体中一系列的基础物理过程，而这些工作，对今后快速发展等离子体发生器及应用具有决定性作用。

在低温等离子体发生器工程计算方面，他完成了很重要的一步：根据相似准则来表达电、气动和热的特性。他找出了完整的相似准则体系，因此可以估计每一个准则在特定气体放电条件下的数值，这个方法现在仍然广泛地运用在工业等离子体发生器的计算方面。

等离子体发生器的顺利工作依赖于电极的寿命。朱可夫提出假设：在近电极区域阴极材料的原子可以再循环。这个假设后来在实验中得到证实，因此，就可以实现一种新的长寿命的热化学阴极。建立了等离子体发生器的科学基础后，就可以根据不同的等离子体化学工艺要求来建立不同结构的等离子体发生器。

应当指出，在理论与应用力学形成等离子体动力学的方向的这段时期，低温等离子体产生了许多新的研究方向，国内外许多研究中心都积极开展这方面的研究，如乌克兰的乌留科夫教授，吉尔吉斯斯坦的日巴耶夫院士、恩格坦教授，哈萨克斯坦的波罗托夫院士、马斯尔教授，白俄罗斯的姚斯科教授，鞑靼斯坦的达托夫教授。

除了学术讨论会，朱可夫和他的同事们积极地参加了低温等离子体发生器方面的学术会议，这些学术会议既有国内的，也有国外的。这些会议实质上奠定了在国内等离子体领域专家们合作的基础。为了在全国扩大等离子体的影响，按照

朱可夫的建议，学术会议在苏联不同城市轮流举行，进而建立了等离子体动力学学派。

朱可夫是一个学者，他提出的科学任务也促进了相应工业的形成，这反映在他的工作里，这些工作的目的就是要把最后的结果用在实际，这对工程师们来讲，不是解决一个普通的问题，而是要实现和推动将来等离子工艺的发展。

朱可夫及其研究团队的工作促进了等离子体工艺的顺利发展，他们把这项工艺运用到各个有远景的工业上去。显而易见，即使是科学院研究所这么大的部门也不能满足实际的需要，还需要建立专门的设计局。这个设计局主要生产工业应用的等离子体样机。这个设计局的基本队伍是由科研工作者和设计师组成的。他们首先在朱可夫的研究部里进行培训。设计局的总设计师是格里戈尔耶夫(В.Д.Григорьев)。当时，所建立的工艺技术在国内很顺利地应用在沙拉托夫化工联合企业(Саратовский химкомбинт)、新西伯利亚化工厂、西伯利亚电解化工企业等单位。现在，回头去看，把科研机构中的设想转变为现实的这个决定是非常正确的。但非常遗憾的是，这个机制在 20 世纪 90 年代的过渡时期被破坏了。

在低温等离子体动力学的西伯利亚学派方面的成就，已经得到广泛的承认，这就需要以专著的形式来总结它的研究成果。在成功地完成了已设想的一本专著后，朱可夫向苏联科学院西伯利亚分院主席团提出必须再出版一套 20 卷的系列丛书。这套丛书将具有百科全书的性质，它的基础是低温等离子体及其工艺。遗憾的是朱可夫没有完成最后一卷，他的学生及同事出版了这套丛书的最后一卷，但是朱可夫所决定的科学思路、风格及水平，仍然完整地保持着。

在国内和国际上的文献中还没有发现有关低温等离子体的著作，因此我们编写了这套 20 卷的《低温等离子体丛书》，西方的出版社也把这个系列的某些卷翻译成英文出版。

1976~1981 年，朱可夫担任苏联科学院西伯利亚分院主席团学术秘书长，回忆他的科学活动就不能不提他在这一段时期的工作。在那个年代里，科学是国家的荣誉，也是“西伯利亚”综合规划的一个重要组成部分，但它必须满足国民经济的许多需求。那时，朱可夫是“新材料和工艺”规划的领导人和协调者。这个规划既促进了基础科学研究的发展，也促进了一系列新的装备和工艺的诞生。

朱可夫性格鲜明，人们都很尊敬他，他在苏联西伯利亚分院主席团这样复杂的集体中建立了一个充满创造性的环境，使之成为一个统一运行的整体。在 20 世纪后期，由于很好地学习了朱可夫的工作作风，我也顺利地完成了在主席团的工作。

在这里我还要回忆朱可夫获得的奖励，因为它们体现了他工作的成就：

——两枚劳动红旗勋章；

——十月革命勋章；

——人民友谊勋章；
——卫国战争劳动奖章；
——苏联国家奖和苏联科学院奖、捷克斯洛伐克科学院国家奖。

在他的学生中，14 人完成了博士论文，40 人完成了副博士论文的答辩，他们全部从事低温等离子体工作。西伯利亚理论与应用力学研究所和热物理研究所骄傲的是，在不同时期，他们的集体中都有在低温等离子体领域中工作卓越的学者。朱可夫一生的工作是年轻科学工作者最好的榜样。

西伯利亚分院学术秘书长
西伯利亚分院理论与应用力学研究所所长
西伯利亚分院通讯院士
B. M. 弗尔曼

1958 年 5 月我来到了新西伯利亚，在理论与应用力学研究所所长赫利斯坦诺维奇领导下工作。过了一段时间以后，朱可夫知道我是在中央航空气动研究所部工作，计算设计运行引射器，并且跟法西里耶夫合作写了我的毕业论文。所以，他安排我也参与当时最先进的超声速引射器理论工作的设计。当时，我要解决的是分配引射气体流动的引射器理论问题，我把这个问题作为我的副博士论文。我很快就完成了这项研究，后来我称之为“引射器微分理论”，所长认为只有理论是不够的，要求我做实验，而准备这个实验就需要几年，应该说，在答辩论文的前夕才最终完成了实验。在这段时期，我认识了我未来的战友和朋友，其中，有里别捷夫和弗里得别尔格(А.Э. Фридберг)，后者是我们队伍中最有才华的，他后来专门研究电弧理论，正因为受他的影响我才开始把注意力集中在电弧。电弧是最普通的气体流和液体流，这些流动和边界层相互作用，就产生了等离子体发生器管道中的气体动力学，朱可夫眼光独到，他喜欢这些，但是非常遗憾，弗里得别尔格不久就去世了。

在准备副博士论文期间，我经常参加朱可夫组织的关于等离子体发生器和电弧问题的学术讨论会。从一开始，这些讨论会的气氛就吸引了我，讨论会的气氛是完全自由和民主的，在讨论会上甚至可以说蠢话，不用担心朱可夫会打断你，同时，他还会更清楚地解释你在哪里搞错了。如果他也不知道应该如何回答(在讨论会上他也是和大家一起学习)，他不会掩饰自己理解的程度。正因为这些讨论会不是一言堂，所以很快朱可夫和他的学派就在苏联等离子体发生器科学中居首要

位置。我完成副博士论文答辩后，成为等离子体动力学部里电离实验室的主任，在那里专门研究电弧理论，实验研究电弧和介质及壁面相互作用的关系。等离子体发生器作为技术的工具就注意得少了一些。我想朱可夫他不是很相信纯粹理论能够决定电弧的性质及其在等离子体发生器中的行为，我们没有发表过综合理论和实验的科学文章，我们部里惯用经典的方式对待流体力学——积累实验数据，在相似准则上把它们加以总结。很显然他是对的，因为那个时候我们对等离子体发生器中遇到的电交换、能量交换、质量交换的过程认识得不好，而且它们具有强烈的大尺度的不稳定性特点，到现在也难以进行理论分析，所选择的方法对物理的要求也很高，缺乏稀有和贵重的材料，所以那时只能注意一些大问题。得到准则方程后，我们就可以比较快地预估等离子体发生器中重要的行为。在等离子发生器应用方面，朱可夫和他的同事的最大贡献是在研究等离子发生器的国防应用的同时找到了它在工业中应用的可能。

朱可夫像慈父一样对待他学派里的所有人，他为自己学生的不和睦命运的不幸遭遇而担心，在最困难的时候帮助他们。尽管朱可夫自己是非同寻常的善良，而且也没有敌人和竞争者，但是他还是得忍受许多失意和伤心。最后，他的学派里一些原来追随他的人，受生活的遭遇所迫，由于难以说明的原因，离开了他。直到生命的最后时刻，朱可夫没有怪罪和气恼这些“逃跑者”，还是以父兄的情怀看待他们。我就是“逃跑者”中的一个。尽管我也从“科学城”离开了，开始在克拉斯诺亚尔斯克，后来又在基辅，但我们仍然是好朋友，朱可夫不止一次在我那里做客，我们在一起畅谈生活与科学。这些谈话对我来说，永远都是最美好的回忆，让我终生难忘。在我心里有一个人铭刻永生，那就是朱可夫。

技术科学博士、教授
Б. А. 乌留科夫

非常遗憾，我不是朱可夫的直接学生，因为我们没有合作写过文章，只是合作写过一本关于静电极过程的专著，但是在我众多的同事学长中，他占有重要位置。在这篇短文中，我想回忆与朱可夫的几次交往。

我在 20 世纪 70 年代初认识朱可夫，尽管那时我已经有副博士的学位，但仍是一个科研新手，从一开始，他“简明直率”地对待许多复杂物理问题的方式就震撼了我。当时，科学界正在热烈地“争论”阴极斑的性质(直到现在这种“争论”也从来没有停止过)。有一次我以极大的热情详细向朱可夫说起了阴极斑的“类

型”，他只说了一句话，这句话完全确定了我一生对待这个问题的态度，他说：“喂！我曾经从事过沸腾层的研究，而且多次观察液体如何沸腾。在阴极斑中，金属在熔化，这就是它们沸腾的‘典型’，即复杂的所在。”

在库尔恰托夫研究所(ОИЯИ им. И.В. Курчатов)，我认真地向朱可夫描述了高温等离子体物理是如何复杂的科学(几乎包含了所有的不稳定性)，可是朱可夫听后不以为然：“那很好啊，但是那里只有电子和离子，而我们这里呢？还有中性原子、激发原子、激发分子——这才是真正的复杂。”

和朱可夫进行科学讨论，除了受到教诲外，总是让你感觉到有趣和快乐，但是有一次例外。1979 年，我来到新西伯利亚进行博士论文的预答辩(莫斯科工程物理学院对我的论文持反对意见)，在这个部的学术讨论会上，“他基本上把我打倒了”(完全对事的)，我非常难过，朱可夫在第二天安慰我，并且向我解释“友谊归友谊，工作归工作”。他们和我这个年轻的科学工作者进行争论，他狠狠地击中了我的伤痛，我和马尔古里斯(Н. Д. Моргулис)的友谊也是从热能转换成电能的讨论开始，和选拉也是从关于探针的讨论开始的。

朱可夫待人朴实正直，我记得在一次等离子体发生器的学术大会上，朱可夫非常激动，因为组织委员会的成员拜访了政府的小别墅，而且在那里吃饭不用付钱，而所有的普通成员都要付钱，当官的学会了“生活在共产主义”。

我感谢命运，在我的生活中有朱可夫这样一位伟大的学者和卓越的人。

物理技术研究所实验室主任

低温等离子体物理“近电极过程”学术委员会主席

Г. А. 得列耶夫

朱可夫从 20 世纪 60 年代开始领导低温等离子体实验室，他挑选人员十分严格，不管是科研人员还是工程师，甚至对实验员也不例外。事实上，在那个年代，大多数实验员毕业于函授大学（夜校），朱可夫深知这一点，他把他们当做是未来的专家看待。他不仅要求年轻的科研人员参加学术讨论会，而且要求大学生实验员也必须参加。

我们都理解“智力攻击”的含义：朱可夫通过学术讨论会来解决等离子体动力学部存在的现实问题。例如，在壁上的“气幕”、在上进口分支“弧燃烧的不稳定性”、冷却热阴极的“强腐蚀”、等离子体涂层、氢等离子体发生器以及其他问题等。在学术讨论会上可以对预先准备所提出的报告提出任何问题，甚至提出最

不可能发生的假设与想象，也不会受到批评。照例，在会上对所讨论的问题不会作出决议，但是讨论会上提出的解决问题的途径，对直接参加课题的研究人员是极其珍贵的。

在等离子体动力学部研究的许多课题中，电极的腐蚀问题占有重要的位置，因为它决定等离子体发生器连续工作的寿命。我记得，朱可夫在得知已得到由水冷铜套圈钨电极寿命的第一批结果时，表现出由衷的喜悦，因为电极腐蚀的程度比因蒸发带走的质量小。朱可夫带着这种电极去参加学术讨论会，向同行展示这种电极：一方面向对结果有怀疑的人展示实物，另一方面向专家们请教这种“冷”阴极可能的腐蚀机制。这种腐蚀机制在随后的第五届等离子体发生器会议 (1972年，新西伯利亚)上获得一致认可，这就是近电极区域钨原子再循环的结论。后续的理论解释和实验研究只是在优化气体和电流负荷的电极结构，并把这种电极应用到各种等离子体发生器上。

正如许多科研集体的领导者一样，朱可夫经常关注各加盟共和国实验室的工作，并且把出版物作为一项考核指标，要求他们的领导者尽可能组织出版专著、文集和文章。如果实验室没有完成指标，朱可夫就会以激烈的方式表达不满并提出警告，追究领导责任，甚至免除其领导岗位。

朱可夫非常关心所在研究所的形象，在科研人员出差之前，他不仅交代出差任务，而且提醒他们，在外出差代表的是科学院研究所和西伯利亚低温等离子体学派的形象，不要使自己的领导“蒙羞”。在朱可夫的领导下，等离子体部与科学院研究所、高等学校、科研生产联合体及工厂签订了几十份合同和协议，这些合同和协议都处在严格控制与管理下，成为把等离子体技术推向生产的有效文件。

技术科学博士
安沙可夫(А.С.Аньшаков)、乌尔布巴赫(Э. К. Урбах)

我是在 20 世纪 70 年代末认识朱可夫的，搞冶金的人都很清楚，即使是同样的化学成分，每一炉金属的性质也很难完全一致。液态金属——多因素起作用的开放式的热力学体系，影响它性质的因素有配料、熔炼条件、气候条件、地磁场状态、空间辐射甚至冶炼操作人员的精神状态。

那时，我们正在研究用热力学激活元素(Ca、Ce、CaF_2)实现对钢和合金铸件改性的课题。我们认为在一定的条件下，在捣碎晶粒中引入难熔非金属，作为合金及其他基体的晶体化中心，可以制备改性单晶结构纳米粉末。

当时恰逢欧姆斯克工学院铸造专业毕业生返校纪念会，科罗尼罗夫(А. А. Корнилов)来到会场(他在朱可夫领导下，长期从事用等离子体方法得到难熔化合物的超细粉末的工艺研究)。在听到我们实验不成功的消息以及想利用单晶粒子粉末的想法后，他建议试用他们在苏联科学院西伯利亚分院理论与应用力学所的设备上得到的超细粉末。经过三年的紧张工作，我们终于得到应用超细粉末为钢和镍合金改性的首批肯定结果。这时，他介绍 М.Ф. (他们内部都是这样称朱可夫)和我们认识，那时该所还叫做西伯利亚分院热物理研究所，所长是库达捷纳兹(С. С. Кутателазе)。

朱可夫朴素的办公室和小小的接待间令我吃惊，这里呈现出一种特别求实的氛围。我与朱可夫的谈话涉及如何把镍合金改性的工艺快速推广到工业中去。朱可夫建议和奥弗尔斯基(О. Н. Фаворсий)院士在莫斯科会面，后者是燃气轮机航空发动机制造领域中的杰出学者。我们讨论了可能的出差时间和必需展示的在航空发动机上用到的材料，并决定在设计局的工艺车间试验冶炼这种材料。

会面如期进行，他们彼此了解已有多年，朱可夫谦虚、朴实，这两位伟大的学者相互尊敬。朱可夫用只言片语就能描述问题的本质，这使得我有时间报告完我们的研究结果。我把结构的照片、物性变化图和涡轮叶片不同断面的微观结构的样品放在桌上，奥弗尔斯基院士把设计局工艺车间的主冶金师叫来和我们一起讨论第二天进行冶炼试验的细节。这天晚上，我在旅馆里以沮丧的心情给朱可夫打电话告诉他试验的结果。试验转子铸件的整体浇铸质量超过 15kg，从宏观和微观上，这些铸件与通常的浇铸件没有发现任何差别，其性质并没有改善，这对我来说，简直是羞愧。朱可夫鼓励了我，并说，这试验结果固然不好，但是应全面分析和考虑在不同条件下铸件的差别以及薄壁铸件的晶化，因为透平叶片是比单个转子更沉重的铸件。在进行这些试验的时候，我们当时还不知道，当冷却速度较低时，添加超细粉末作用的有效性取决于这些粒子表面的固相活化工艺的工况。

朱可夫非常关注有关利用超细粉末为合金铸件改性的工作结果，他总是主动打电话询问我们工作的进展。他的极大兴趣促进了这个新科学方向的迅速发展。他为我们这个集体输送了不少高水平的顾问——他的学生。

朱可夫和学生建立了良好的关系，他们相互尊重，以诚相待。朱可夫具备这样一种天赋：与他交谈，彼此能够很快建立信任的氛围，我们对他怀有深深的敬意，我们亲密无间。他的学生可以和他争论任何问题，他对每一件事情都有自己的看法，而且不轻易改变，只有证据确凿，才可能改变他的看法。

他涉猎广泛，学识渊博，是一个伟大的“学者”，他把自己的一生献给了“科学圣殿”。

我们都为朱可夫的早逝而难过，他的离世——和其他许多把自己贡献给人类

的伟大人物离开一样——令我们难以接受。好在他的学生还活着，我也希望成为其中的一员，一起怀念这个光辉的人，让他永久留在我们心中。我们将继续他开创的事业并把他的思想传递到下一代，至少，要传递给欧姆斯克国立工业大学的大学生——未来的铸造工作者，让他们铭记：朱可夫不仅是俄罗斯也是全世界等离子体工艺的奠基者，同时也是“应用等离子体合成超细粉末于纳米工艺”这个新科学方向的主要倡导人。

欧姆斯克国立工业大学机械及铸造生产工艺教研室主任
技术科学博士、教授、通讯院士、俄罗斯高校功勋工作者
沙布洛夫(В. Н. Сабуров)

一个人的品质决定了他获得尊敬的多少，忠实、正派、负责任、对科学忠诚、尊敬他人……，这些优良品质使得朱可夫在逝世 5 年后，仍然活在我们心中。他的同事和朋友也按照朱可夫院士的原则生活。他是光辉多才的学者、卓越的组织者，他写了无数科学著作，无可挑剔；他坚持原则，经常说服别人接受自己的观点；但是，如果别人是对的，他也接受别人的意见，但要和他争论并说服他。

曾有许多文章报道过这个伟大学者的事迹，他是《低温等离子体丛书》这套巨著的组织者，他为俄罗斯培养了许多等离子体化学和建造等离子体发生器领域中的卓越专家。

我想说一下我和朱可夫在一起工作的经历(5 年)。我们从 1976 年开始一起工作，最初我们之间仅仅是一般的工作关系，然后成为朋友，直到最后发展成为两家人的紧密联系。1976 年，我是西伯利亚分院主席团的副秘书长，来了个新秘书长——朱可夫，那时他还是通讯院士。朱可夫外表严肃，开始我认为他有点书呆子气，经常是把文件从头看到尾，但是使我吃惊的是，他的批示总是如排字工人一样认真，这是我不曾想到的。

我们的几次共同旅行非常有意思。一次，我们去视察苏联科学院西伯利亚分院各研究中心(乌兰乌德(Улан-Удэ)和伊尔库茨克(Якутск))，带队的是秘书长、苏联科学院通讯院士朱可夫。在乌兰乌德曾发生过一件轶事，这件事非常滑稽，所以我想在这里讲出来。我们在伊尔库茨克市举行了党的科技积极分子大会，离飞机起飞还有 2.5 小时。朱可夫作为负责人，看了看表，就问他的同事伊尔库茨克市科协主席莫合苏耶夫(苏联科学院通讯院士)是否该上飞机了。和他一起坐着的伊尔库茨克党委书记说：“来得及，不用担心，最坏的情况，叫飞机等我们。”我

们乘车走了一会儿，来到机场人民代表休息室，按伊尔库茨克规矩喝茶、喝咖啡和吃中饭。离起飞还有 20 分钟时，朱可夫就有点不安，并说："该上飞机了。"大家回答道："不要紧，来得及。"这时窗外有一架飞机起飞了，朱可夫问："是不是我们的那架飞机？"要求派人去了解。州委书记的助手就很快出去了，回来时面色苍白，的确，我们要乘坐的飞机已经起飞了，州委书记就很快出去，过了 10 分钟，飞机降落了，州委书记把我们引上飞机，把一些坐在我们位置上的乘客叫起来让座。你可以想象，这些乘客用怎样的眼光看我们，最难过的是朱可夫，由于性格所致，他每次提起这件事情，总是满怀不安和遗憾。

以后又和他一起去贝加尔(Байкал)、伊尔库茨克(Якутия)和保加利亚(Болгария)参加"科学在西伯利亚"展览会……

1980 年，我到西伯利亚分院其他单位工作，朱可夫也辞去行政工作，完全从事科研工作。每年在他生日时，我们两家人聚集在他家里，坐在桌旁，讨论、回忆过去，计划将来，一直到他生命的最后。他经历坎坷，但绚烂多姿，他为俄罗斯和科学贡献了很多。

至今，朱可夫仍然经常浮现在我们眼前，在他去世前的晚上，我们坐在一起讨论他即将出版的新著①，并设想如何能加速出版，使他在有生之年能看到。很遗憾，这个想法未能实现。但是，这个最后的见面，我终生难忘。现在，我随时都会想起这个伟大的学者——朱可夫院士。

西伯利亚分院 ГПНТБ 所长
技术科学博士
伊列诺夫(Б. С. Еленов)

1968 年，我来到理论与应用力学研究所电弧放电物理实验室，那时我还是新西伯利亚大学物理系三年级的学生。当时听说实验室的组织者是朱可夫通讯院士，我和他并不认识。我们的认识是非常意外的。有一次，我和我的搭档——夜校大学生乌巴诺夫准备例行实验，在等待电源启动的几分钟空隙时间里，我坐在那里看《共青团真理报》，这时门开了，朱可夫走进来，看了我俩一下，问道："你们在干什么？"我忙把报纸拿走并说道："在等电源，利用空隙时间看报。"朱可夫不作声转身就出去了。后来我们才知道，实验室主任因为我们消磨空隙时间受到

---

① 是指专著《热等离子体电弧发生器》《低温等离子体丛书》第 17 卷。——编者按

斥责。班长向我们解释在空隙时间应该干什么，在此后好多年里，我得到了“在工作空隙时间看报”的美名。当然，这并不妨碍我完成非常有意义的毕业论文，我曾多次在朱可夫面前报告工作结果，也多次在年轻和德高望重的学者，如乌留科夫、弗里得别尔克、里别捷夫面前报告工作。

当我毕业后，朱可夫邀请我去他那里并问道：“你想从事什么样的工作，是理论-物理，还是物理-理论？今后选择和谁一起工作？”要知道，朱可夫本人是天才的实验者，他提出的理论现在仍广为采用，所以，我选择了在他的领导下工作。

其他城市的同事在回忆朱可夫时，时常提起他善良的本性、对他人的关心及帮助所有人的故事。这种帮助不仅仅是工作方面，而且也包括生活的各个方面。特别要指出的是，朱可夫对自己的工作人员，特别是和他一起发表研究结果的合作者有特别高的要求。他要求对文章精雕细刻、反复修改。我是“最受气”的研究生，论文改写了三四遍，而直到专著《带中间电极突台的等离子体发生器》出版时，我的论文答辩才得了“良”。论文答辩时什么问题也没有，而我们在专著里的研究成果直到这几年才广为引用。

在 1983 年召开的低温等离子体发生器学术会议上，刚出版的书籍占满了整个圆桌，这个会议是“等离子体化学教父”波拉克(Л. С. Полак)教授和“苏联等离子体技术之父”朱可夫领导组织的。那时我才清楚，我们在干什么，而在气流中电弧问题是如何的纷扰复杂。

我们发现，朱可夫对我们来说，不仅是科学领导人，而且是师父、慈父。他生活在工作里，生活在我们的集体里。每天早上他照例提问题：“有什么新的？你读了些什么？”“还有什么意见？”他最难过的是学生心中什么也没有，他会说：“你是什么也不留意的顽童！”他一视同仁，对谁的话都有兴趣地倾听，不管是朋友、同事还是年轻的工作人员，甚至是工人和大学生。如果他几天不叫你去他那里，不给你打电话，这就是严重警告：可能你做错了什么。当然，不是任何事都很顺利，也有严重的冲突和变化，但是朱可夫从来不抓鸡毛蒜皮的小事，他能够超脱这些，选择自己忍受一切不愉快，这样做但却不损害健康也是非常不容易的。

1998 年 12 月 3 日，朱可夫像往常一样工作，看来他是很累了，但他不管这些，那天我去他办公室多达十次，他像往常一样，在办公室走来走去，和我们一起喝茶。我最后一次和他通电话是晚上 9 时，通话的内容是讨论第二天早上的工作。

第二天早上，朱可夫就不在了。

技术科学博士

扎什金(И.М.Засынкин)

1968 年，我还是国立新西伯利亚大学学生，在朱可夫组织的一次学术讨论会上和他相识。讨论会上的争论很快就吸引了我，朱可夫团队的热忱和民主同样也感染了我。参加讨论会的有知名的科学工作者，也有服务人员，在那里你丝毫感觉不到他们之间的差别。朱可夫特别注意那些大学见习生和年轻科技人员。他可以突然把某个人叫到他的办公室，或者是来到你的实验装置上提一些在研究中有趣的和最新发现的问题。尽管他非常忙，但这种会面经常会持续很长时间。他的问题使你不需要任何暗示就可以得出卓越的结论，有时甚至表明了他经验和知识的渊博。

这种会面会使你感觉到自己更加聪明了，朱可夫的临别赠言会使你产生工作的冲动。这些“聊天”对于我来说，可称为工作的“初级发动机”。朱可夫对工作中实验数据、文章撰写与报告准备极其严格，有时简直是一种“残酷折磨”：无数次对文章的编辑修订、图片材料的处理——这些都是为了使叙述简单明了。有一次，我开了一个不成功的玩笑：“把我们‘钻透’，也挣扎不出像波林那样的写作风格和美丽的语言。”朱可夫听到后，非常生气。过了一段时间，他说出他的意思：谁也没要求你们像波林，但是科学文章写得不应该比波林差。

许多学者都经受过“朱可夫火夫训练班”的要求，而朱可夫也是用这个“标准”来要求自己。他逝世以后，我们整理他的文稿时，收拾出一大堆手稿的文件夹，这些整页或者是片段，以文字的形式记载了朱可夫对科学、对国家、对政治等各种事件的看法，他的兴趣极其广泛。看完他的手稿，我们会发现，他斟字酌句，一遍又一遍地润饰自己的文稿，最后都是一样——论断简明有力，尽管有些苦涩，甚至有“毒味”，但是都是有道理的想法。

他帮助很多人摆脱科学中的“困扰”，给他们生活支持。的确，他具有吸引人的天赋，并一直慷慨地以自己的经验帮助他人。

朱可夫在组织《低温等离子体丛书》时，显示了巨大的组织才能和科技领袖应具备的天才。在生命的最后几年，他一直在为撰写第 17 卷《热等离子体电弧发生器》而努力，但这本书直到他逝世后才出版。我们在所有书摊上搜购(不只是官方的发行点)，不放过任何一个卖点。我们把这本书送给任何一个知道朱可夫，同时对这个科学方向感兴趣，而又记得我们“头”的人。

技术科学博士

西伯利亚分院理论与应用力学研究所电弧放电物理实验室主任

А. Н. 奇马舍夫斯基

第二部分　低温等离子体发生器

第 3 章　等离子体发生器中紊流流动的一些理论问题

在低温等离子体发生器中的物理过程的研究中，朱可夫特别注意分析紊流对电弧性能的影响。研究紊流的特性、紊流对电弧的影响及允许能达到电场强度的最高值，在很大程度上决定了建立大功率等离子体发生器的可能性。等离子体发生器和电弧在气流中的理论研究可以用两种方式进行：①完全的分析解——导电气体的方程和某些相应关系考虑平均参数的紊流；②半经验的——从大量实验数据中总结的依存关系。这两种方法的运用，完全取决于已有的物理数学工具，在本书中我们要展示利用这两种方法的例子。

3.1　电弧紊流流动的层流化

最初在等离子体发生器中紊流流动的计算表明，随着电流的增加，即在等离子体发生器管道中放热的增加，此时的电场强度越来越接近于在层流中的电场强度。到现在还弄不清楚的是，这是与实际的层流流动相联系，还是仅在数值上一致。当这个分子迁移的过程(质量、动量和热量)开始大大地超过涡流，我们认为紊流流动的层流化是一种物理现象。为了弄清楚实际上电弧的存在是否促进了分子迁移过程的增加，需要探讨在等离子体发生器中圆管道的定场流动。它们可由下面的方程式所描绘：

动量方程

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}z}=\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r\mu_{\Sigma}\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r}\right) \tag{3-1}$$

能量方程

$$\frac{1}{d}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r\frac{\lambda_{\Sigma}}{c_p}\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}r}\right)+\sigma E^2=0 \tag{3-2}$$

这里不考虑电磁参数的脉动变化，也已经证明对空气是正确的[1,2]，摩擦沉积的能量包括辐射的能量和分子动能；μ_{Σ}、λ_{Σ}是分子和紊流部分的黏性以及热导的总

和。

$$\mu_{\Sigma}=\mu+\rho l^{2}\left|\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r}\right|,\quad \lambda_{\Sigma}=\lambda+\frac{\rho c_{p}l^{2}}{Pr_{t}}\left|\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r}\right| \tag{3-3}$$

式中，l 是移动路径的长度，由普朗特引进。

这里认为移动路径的长度 l，相对边界层的厚度来说，仅仅取决于距离壁的无因次距离(相当于边界层的厚度)。在所讨论的情况里——边界层的厚度即管子的半径，见文献[3]。

$$\bar{l}=\frac{l}{R}=0.39\frac{y}{R}-0.36\left(\frac{y}{R}\right)^{2}+0.11\left(\frac{y}{R}\right)^{3} \tag{3-4}$$

式中，y 是相对于管壁的坐标。

在计算等离子体发生器的特性时，电流和气体的流量一般是给定的。由于这个原因，对式(3-1)、式(3-2)应该补充下面的积分条件：

$$G=2\pi\int_{0}^{R}\rho\mu r\mathrm{d}r \tag{3-5}$$

$$I=2\pi E\int_{0}^{R}\sigma r\mathrm{d}r \tag{3-6}$$

在稳态运动的情况下，压力梯度是一个常数，得到式(3-1)的积分

$$\mu_{\Sigma}\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r}=-\frac{r}{2}\left|\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}z}\right| \tag{3-7}$$

边界条件，因为对管道中心对称，所以这个等式对 r 为零，而且由于在管壁上的速度 $u=0$，同时在管壁上有热交换，在解这个问题时同样给出了气体的温度。图3-1 是它们的量纲为 1 准则ψ、A 和雷诺数 Re 的关系，它们表征电场强度、电流和气体的质量流

$$\psi=ER\sqrt{\frac{\sigma_{*}c_{pa}}{\lambda_{a}h_{a}}},\quad A=\frac{I}{\pi R}\sqrt{\frac{c_{pa}}{\sigma_{*}\lambda_{a}h_{a}}},\quad Re=\frac{4}{p}\frac{G}{\mu_{a}D}$$

式中，σ_{*} 为电导率，坐标 a 相当于在正常条件下的参数。

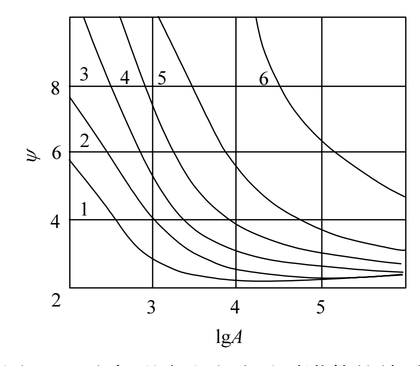


图 3-1　电场强度和电流及雷诺数的关系

1. 层流；2~6. 紊流；2. $Re = 2300$；3. $\lg Re = 4.0$；4. $\lg Re = 4.5$；5. $\lg Re = 5.0$；6. $\lg Re = 6.0$

$$c_{pa} = 10^3\,\mathrm{J/(kg\cdot K)}，\quad h_a = 3\times10^5\,\mathrm{J/kg}$$

$$\lambda_a = 2.54\times10^{-2}\,\mathrm{W/(m\cdot K)}$$

$$\mu_a = 1.86\times10^{-5}\,\mathrm{kg/(m\cdot s)}，\quad \sigma_* = 1\Omega^{-1}\cdot\mathrm{m}^{-1}$$

在计算中应用了热力学和输运性质的渐进展开，这个主要是对空气[4]：

$$\frac{\rho}{\rho_a} = \frac{p}{p_a}\bar{h}^{-0.89}，\quad \frac{\lambda}{\lambda_a}\frac{c_{pa}}{c_p} = \bar{h}^{0.562}，\quad \frac{\mu}{\mu_a} = \bar{h}^{0.412}$$

$$\frac{\sigma}{\sigma_*} = \bar{h}^{1.5}\exp\left(-\frac{73.2}{\bar{h}}\right)，\quad \bar{h} = \frac{h}{h_a}$$

压力梯度和另外一些决定性参数之间有联系，我们在文献[5]中找到下述表达式：

$$\frac{G}{G_a} = \frac{1}{1+\alpha A^{2/3}} \tag{3-8}$$

式中，$\alpha = 2.21$ 是针对层流的，$\alpha = \dfrac{2.21}{1+0.0109B^{3/7}}$ 是针对紊流的；B 为压力梯度参数。

$$B = \frac{\rho_a D^3}{\mu_a^2}\left|\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}z}\right|$$

流量 G_a 对应于不变物理性质，不存在电弧，而且是用参数 B 来确定。

$$\frac{G_a}{\mu_a D}=\begin{cases}\dfrac{\pi}{128}B, & \text{层流}\\ 0.717\pi B^{4/7}, & \text{紊流}\end{cases}$$

最后一个关系是由文献[6]中对管道中的摩擦系数得出的。在图 3-1 中也表明了在紊流和层流中，随着电弧电流的增加，二者越来越接近。

在流体的分子交换稳定过程中，我们采取流体中紊流与层流的最大摩擦比值，作为求分子流与涡流之间的比较。

$$K_{tl}=\left(\frac{\tau_t}{\tau_l}\right)_{\max}=\left(\frac{\rho l^2}{\mu}\left|\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r}\right|\right)_{\max}=\frac{1}{2}\left(\sqrt{1+2r\frac{\rho l^2}{\mu}\left|\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}z}\right|}-1\right)$$

很显然，随着温度的增加(密度的减小，黏性的增加)，K_{tl} 将会减小，这一点可由图 3-2 所证明。在计算的区域中，对应于 K_{tl} 的点，是在 $r/R=0.6$~0.7 范围内，同时随着电流的增加，就靠近壁。在没有电弧的正常条件下，K_{tl} 的点就位于 $r/R=0.508$ 处。

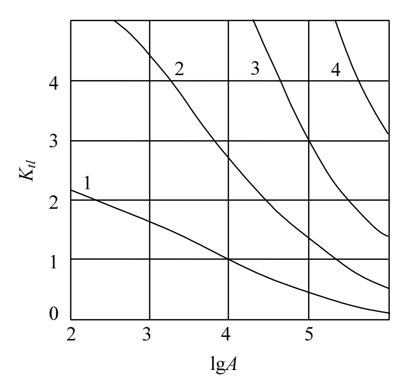


图 3-2　旋涡扰动与分子扰动对摩擦系数的最大比值

1. $Re=2300$；2. $\lg Re=4.0$；3. $\lg Re=4.5$；4. $\lg Re=5.0$

通过图 3-1、图 3-2 引用的数据，可以得到结论：相对于分子流来讲，电弧的存在减少了旋涡在紊流中扰动的影响。比较图 3-1 曲线，在紊流弧中的电场强度不同于在层流中电弧的电场强度(小 10%)，这时候旋涡流与分子流的扰动大致是相等的($K_{tl}\approx 1$)。

在实际研究用的等离子体发生器中，如在光谱和一些精密技术中，由层流到紊流的过渡准则起着重要作用。由式(3-8)得到雷诺数与电弧电流的关系。如果将其应用到过渡点，然后把临界雷诺数 Re_{cr} 去掉，就可以得到

$$\frac{B_{\mathrm{cr}}}{B_{\mathrm{cr}a}}=\left(1+2.21A_R^{2/3}\right)^{7/6}$$

要想得到一个普遍的结果可用一些数值常数，尽管有些麻烦，但是这些常数是在公式中的，而且误差很小，只有 0.04%，并且它们服从条件：$128\times0.717\times0.0109=1$。那么把它代进式(3-8)，就可以得到所要求的是

$$\frac{Re_{\mathrm{cr}}}{Re_{\mathrm{cr}a}}=\left(1+2.21A_R^{2/3}\right)^{1/6} \tag{3-9}$$

3.2　自稳电弧长度的等离子体发生器理论

如果在等离子体发生器中，不考虑任何人为固定电弧长度的措施，就有一个自稳尺寸，并且这个尺寸是由大尺度的分流来决定的，这个分流是在等离子体发生器的弧与器壁之间周期性的电短路时产生的，所以相伴着分流就有压力的突变和能量的波动，是极强的稳流因素，会影响到输运过程。文献[7]中萨马连科夫(В.Я. Смоляков)曾经提出，在等离子体发生器轴向系统中关于大尺度弧的分流的假设就是弧向电压波动的原因。这个试验过程曾经详细地在文献[8]中论述。这里给出了过程的定性曲线，但这只是定量的检验，还没有在实验中验证过，尽管积累了大量在致密金属管道中电弧性质及其行为特征的数据。但是在这个情况下的研究分析方法是不实用的，因为未能得到周期性短路是对电弧和流动特性的扰动源这一结论，所以现在研究中用到的是半经验方法，这个是由朱可夫及其学派基于量纲方程得到的。

我们现在讨论带着圆盘阴极和管形出口(阳极)的等离子体发生器——一维线性的等离子体发生器系统。在电极的出口端开始部分，电场的纵向电压是不变的，所以可以按下面的经验公式考虑(对空气)[9]：

$$E_nD=3.27\left(\frac{G}{D}\right)^{0.15}(pD)^{0.13}\left[3.55-10^{-4}\frac{I}{D}+5.13\times10^{-4}\left(\frac{I}{D}\right)^2\right] \tag{3-10}$$

开始段的长度在文献[10]中是作为管道长度而确定的，而且在上面，电弧的电场强度保持不变：

$$\frac{z_n}{D}=\frac{1.35Re_D^{0.25}}{1+1.85\times10^{-3}A_I}\,,\quad A_I=\frac{I}{D\sqrt{\mu_a h_a\sigma_0}} \tag{3-11}$$

式中，雷诺数 Re 是根据“冷气体”决定的，σ_0=430MΩ/m。截面坐标 z_n 开始于电弧和紊流的相互作用，而电场是 z_t 沿着的坐标而增加，电场就成为不变的。此时，可以应用文献[10]的经验公式。

$$E_t D = 115\left(\frac{I}{D}\right)^{-0.23}\left(\frac{G}{D}\right)^{0.47}(pD)^{0.20} \tag{3-12}$$

z_n 和 z_t 之间过渡段的长度可用下面的办法估算：从气动力学的观点，这个领域是旋涡相互渗透而且在边界层形成紊流，然后在壁上增长，所以紊流输运的扰动按如下公式进行：

$$r^2 \sim \frac{v_t}{V} z$$

式中，v_t 为紊流扩散系数，V 为流动的特征速度。

既然在边界层的边上和主流里可以把 $v_t \sim RV$(文献[11])，所以可以把扰动输运的轨道作为 $r^2 \sim Rz$。换句话说，它不取决于流动的性质，这时相应的于文献[10]所推荐的过渡段长度应该等于 5 个标准长度。文献[10]的数据表明，电场强度的分布是接近线性的分布公式

$$E = E_n + (E_t - E_n)\frac{z - z_n}{\Delta z}, \quad \Delta z = z_t - z_n \tag{3-13}$$

因此，提到了一些起始参数如电场分布、电压分布，这个电压分布是考虑了圆盘电极的电位，它是 z 的函数，在头一段 $0 < z < z_n$，电压

$$U = \Delta U_k + E_n z_n \tag{3-14}$$

式中，ΔU_k 为阴极的电位降。

在过渡段 $z_n < z < z_t$，它们按照下面的公式：

$$U = \Delta U_k + E_n z_n + \Delta U_{\text{tr}}(z) \tag{3-15}$$

式中，

$$\Delta U_{tr}(z) = E_n(z - z_n) + (E_t + E_n)\frac{(z - z_n)^2}{\Delta z} \tag{3-16}$$

在等电压和等电场的第二段，

$$U = \Delta U_k + E_n z_n + \Delta U_{\text{tr}}(z_t) + E_t(z - z_t) \tag{3-17}$$

我们把最大电压用 U_{m} 表示。此时电弧的电压不管在什么截面上，相对阳极来说

$$\Delta U = U_{\rm m} - \Delta U_a - U \tag{3-18}$$

式中，ΔU_a 为阳极电位降。

在电弧和出口电极之间的电短路的必要条件是短路电压 ΔU 与击穿电位 U_b 相等，这个条件可以由文献[8]里的公式得到

$$U_b = C_b \left(\frac{\gamma G}{IU} \right)^{0.9}, \quad C_b = 1.31 \times 10^8 \tag{3-19}$$

这里，$\gamma = 2.1$ 是在等电位的第一段，$\gamma = 1$ 是电弧和流动相互作用的紊流段(等电位的第二段)。在过渡段用了一个线性近似

$$\gamma = 2.1 \frac{z_t - z}{z_t - z_n} + \frac{z - z_n}{z_t - z_n} \tag{3-20}$$

既然 U_b 和电压 U 有关，而且是 z 的函数，也是等离子体发生器给定的起始参数，而且 $U_b(z)$也是已知的，所以式(3-10)~式(3-20)的方程组就可以结合曲线 $\Delta U(z)$、$\Delta U_b(z)$在平衡点相切的条件解出(图 3-3)。

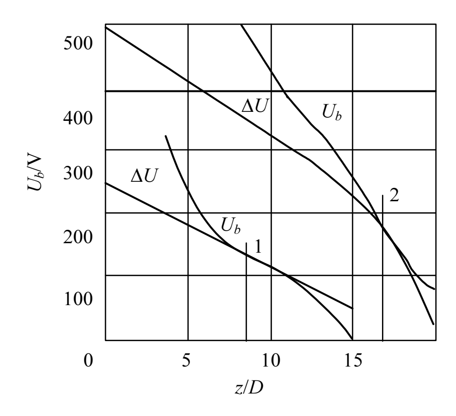


图 3-3　$\Delta U(z)$和 $\Delta U_b(z)$在接触时刻的分布

$G = 2$g/s(1); 10g/s(2)

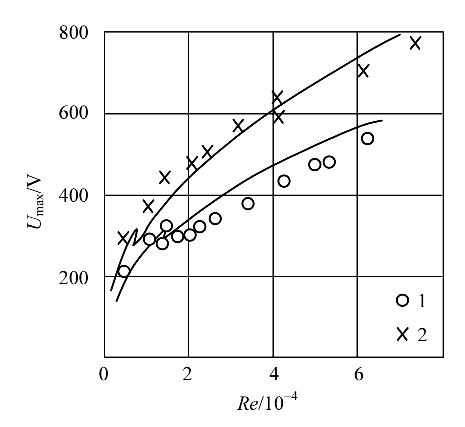


图 3-4　$U_{\max}$ 实验与计算数值的比较($I = 100$A)

$D = 1$cm(1); 2cm(2)

电压分布的例子在图 3-3 中可以看出，此时等离子体发生器的起始参数 $D = 2$cm,$G = 2$~10g/s，$I = 150$A。当气体流量小时，在等电压的第一段可以看到相切，如图 3-3 所示；在流量大时，在过渡段可以看到相切。为了评估模型的准确性，将最大与最小电压的计算值和实验数据进行比较[8]，其结果见图 3-4 和图 3-5，计算的误差大约为 10%~15%，所以可认为结果是可信的。要指出的是，计算可以调整实验曲线的变化，这是发生在稳定弧的第一段的分流过渡到过渡区或紊流区的分流。按照出口电极腐蚀的痕迹，我们可以和实验测量弧的平均长度比较[8]，

它表明与计算弧的最大长度是一致的(图 3-6)。这可能是和电弧分流段的“消逝”的时间有关，因为这一段时间内电弧的支撑斑经过了一段距离，文献[12]中的工作结论也承认这样的假设，因为这表明了支撑斑在出口电极的平均位置相对于最大电流密度的平均点向流动的方向有所移动，电流接近 100A 时，电弧在空气中的“时间常数”为 20~30m/s[13]。在研究的等离子体发生器中，流速达到 1000~1500m/s，由此可知在支撑斑的分流段消逝时间时必须经过 2~6cm，这个距离与最小长度(相应于短路截面)和最大长度的差是 2~10cm，而它取决于等离子体发生器的参数。短路的延迟导致弧的平均长度的增加，这里得到的分析证明了那些无量纲方程的物理假设已经考虑了这样一个特性，像最小长度、最大长度以及电弧自稳定过程相应的电压降，曾经运用在文献[14]中来计算中间电极的长度。

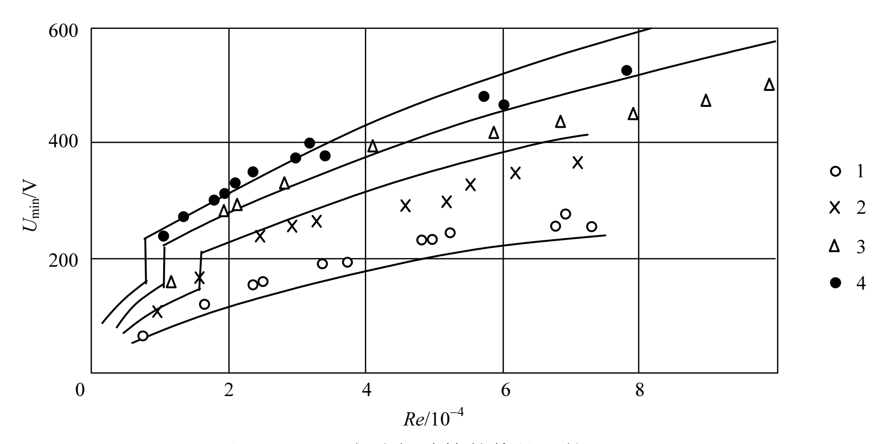


图 3-5　U_{min} 实验与计算数值的比较($I = 100$A)

$D = 0.5$cm(1)；$D = 1$cm(2)；$D = 1.5$cm(3)；$D = 2$cm(4)

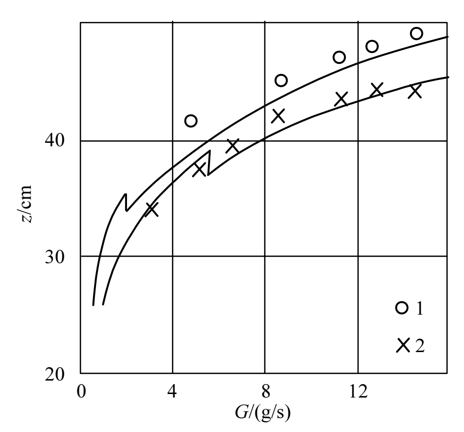


图 3-6　平均电弧长度与最大电弧长度的比较($D = 2$cm)

1. 100A；2. 150A

第 4 章　电弧等离子体发生器中阴极表面自稳定的数学模型

引　　言

在电弧发生器里，研究了当工作物质是含碳的气体(甲烷)，又和电极的工况(“阴极斑”)相联系时，大气压下自稳过程的数学模型。这种等离子体发生器的系统如图 4-1 所示。

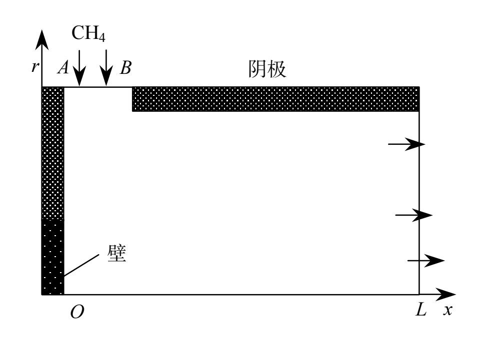


图 4-1　等离子体发生器的系统图

由于电弧放电的区域形成了热解离的等离子体混合物，所以存在离子和自由碳原子，而且碳可以沉积在电弧发生器的内表面，因此就存在一种阴极材料的自稳定过程，这个过程产生时，碳的离子流在电场力的作用下发生运动，而碳的反方向流动是在阴极表面的蒸发，这样它们之间就建立了动态平衡。在工业设备上，这个工况的实现就使得电极的连续运行时间大大增加。实验证明靠近阴极表面的流场显著影响了电极的工况，所以数学模拟的主要目的是研究气体动力学的详细流动图像以及它们对靠近阴极区域的过程的影响。这里必须弄清楚一个条件，即如何实现阴极的自恢复过程，同时要解释等离子体发生器的工况特性和结构对这些过程的影响，必须考虑化学激活等离子体，而且还包括对流换热和等离子体气体流动的紊流特性，因为它们也发生在等离子体发生器的流动过程中。

4.1 数 学 模 型

电弧等离子体发生器中阴极表面自稳定的数学模型基本上建立在大气压下描绘低温等离子体的磁流体方程以及过程的平衡关系，这些是发生在电弧与阴极接触的区域中[1, 2]。

等离子体被认为是处在热力学和电离平衡的状态下，带电粒子的密度可由沙哈方程决定[3]。

$$n_{\mathrm{e}}\left(\frac{n_{\mathrm{i}_k}}{n_{\mathrm{a}_k}}\right)=2\frac{g_{\mathrm{i}_k}}{g_{\mathrm{a}_k}}\left(\frac{2\pi m_{\mathrm{e}}kT_{\mathrm{e}}}{h^2}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{I_k}{kT_{\mathrm{e}}}\right) \tag{4-1}$$

式中，T_{e}为电子温度；n_{e}、n_{i_k}、n_{a_k}、g_{i_k}、g_{a_k}分别为电子密度、第 k 种成分的离子密度、第 k 种成分的原子密度、第 k 种成分的离子静止质量、第 k 种成分的原子静止质量；I_k为第 k 种成分的电离电位。第 k~e 种成分在等离子体中分子与原子的密度是在均匀混合物的平衡状态下计算的[4]。

电场的分布 $E=-\nabla\varphi$，φ代表电位，由电流的连续性方程得到

$$\nabla(\sigma\nabla\varphi)=0 \tag{4-2}$$

同时边界条件为

$$\varphi\big|_{x=0}=U_{\mathrm{k}}\text{；}\quad E\big|_{x=L}=-\frac{\partial\varphi}{\partial x}\Big|_{x=L}=-\frac{I}{2\pi\int\sigma r\mathrm{d}r} \tag{4-3}$$

式中，U_{k}为近阴极的电位降；I 为弧电流；U_{k}的确定借助于近阴极过程的平衡模型

$$\sigma E\big|_{x=0}=j_{\mathrm{em}}+j_{\mathrm{i}}-j_{\mathrm{feedback}}$$

式中，j_{em}为热发射电子流密度；j_{feedback}为反向电子流密度；j_{i}为离子流密度。这些电流由下式得出。

$$j_{\mathrm{em}}=A_{\mathrm{R}}T_{\mathrm{k}}^2\exp\left(-\frac{\varphi_k-\delta\varphi_{\mathrm{k}}}{kT_{\mathrm{k}}}\right),\qquad j_{\mathrm{i}}=\frac{en_{\mathrm{e}}v_{\mathrm{i}}}{4},\quad v_{\mathrm{i}}=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m_{\mathrm{i}}}} \tag{4-4}$$

$$j_{\text{feedback}} = \frac{1}{4} e n_{\text{e}} \nu_{\text{e}} \exp\left(-\frac{eU_{\text{k}}}{kT_{\text{e}}}\right), \quad \nu_{\text{e}} = \sqrt{\frac{8kT_{\text{e}}}{\pi m_{\text{e}}}} \tag{4-5}$$

式中，$A_{\text{R}} = \dfrac{4\pi m_{\text{e}}}{eh^3}$ 为理查森常数；φ_{k} 为电极材料的功函数；$\delta\varphi_{\text{k}} = e\sqrt{eE_{\text{k}}/4\pi\varepsilon_0}$ 为斯托克斯修正值；E_{k} 为阴极表面的电场强度；m_{e} 和 m_{i} 分别为电子、离子质量。

等离子体的所有成分温度 T，包括电子温度 T_{e}，考虑了混合物焦耳热的焓值，由能量守恒方程确定。

$$\begin{aligned}&\frac{\partial(\rho u H)}{\partial x} + \frac{1}{r}\frac{\partial(\rho r v H)}{\partial r} \\ &= \frac{\partial}{\partial x}\left[\left(\frac{\lambda_{\text{g}}}{C_p} + \frac{\mu_{\text{t}}}{Pr_{\text{t}}}\right)\frac{\partial H}{\partial x}\right] + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[r\left(\frac{\lambda_{\text{g}}}{C_p} + \frac{\mu_{\text{t}}}{Pr_{\text{t}}}\right)\frac{\partial H}{\partial r}\right] + \sigma E^2\end{aligned} \tag{4-6}$$

式中，H 为混合物的焓值；μ_{t} 为紊流的黏性系数；Pr_{t} 为紊流的普朗特常数；$\lambda_{\text{g}} = \lambda + \lambda_{\text{e}}$，$\lambda_{\text{e}}$ 为电子的热导系数；σ 和 E 为相应的等离子体的电导率及电场强度。所有数值没有考虑压力、黏滞力，在设备外壁上的温度是给定的。在右边的边界(出口的截面上)认为是软边界条件，在计算区域的左边界是形成热流的数值，这些数值由在近阴极区域的能量平衡条件得到。

$$q_{\text{i}} + q_{\text{a}} + q_{\text{feedback}} = q_0 + q_{\text{em}} \tag{4-7}$$

式中，

$q_{\text{i}} = \dfrac{j_{\text{i}}}{e}\left(eU_{\text{k}} + \dfrac{kT_{\text{e}}}{2} + U_{\text{I}} - \varphi_{\text{eff}}\right)$ 为表面离子所携带的能量；

$q_{\text{feedback}} = \dfrac{j_{\text{feedback}}}{e}(\varphi_{\text{eff}} + 2kT_{\text{e}})$ 为表面反流电子所携带的能量；

$q_{\text{em}} = \dfrac{j_{\text{em}}}{e}(\varphi_{\text{eff}} + 2kT_{\text{k}})$ 为发射电子带走的能量；

$q_0 = -\lambda_{\text{k}}\nabla T_{\text{k}}$ 为阴极上的热流；

$q_{\text{a}} = -\lambda_{\text{a}}\nabla T$ 为原子带走的能量。

在阴极上温度的分布 T_{m} 由解热导方程——式(4-8)来确定。

$$\nabla(\lambda_{\text{m}}\nabla T_{\text{m}}) = 0 \tag{4-8}$$

在阴极外部的边界温度是给定的，而在等离子体放电的边界是由去阴极的热流确定。为了描绘离子和原子在靠近阴极范围的再循环过程，我们利用了不考虑

惯性项的等离子体成分运动方程

$$\sum_r m_s n_s n_r \sigma_{sr} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_s}} (V_s - V_r) = n_s e_s E - \nabla p_s \text{，} \quad s = C, H, C^+, H^+ \tag{4-9}$$

式中，σ_{sr} 为 s、r 成分的碰撞截面；$p_s=n_s kT$ 为每一种成分的分压。在式(4-9)中，总和是对所有成分的电子、离子、原子来求和的。式(4-9)是一个线性方程组，它在阴极表面的解可以作为确定离子流的解 $j_s=n_s V_s$。

为了研究形成等离子体气体的运动，我们根据雷诺数同时考虑电磁力，来求平均的诺维-斯托克方程。

所有等离子体的连续方程

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{1}{r}\frac{\partial(\rho r v)}{\partial r} = 0 \tag{4-10}$$

运动方程

$$\frac{\partial(\rho uu)}{\partial x} + \frac{1}{r}\frac{\partial(\rho r v u)}{\partial r} = -\frac{\partial p}{\partial x} + j_r B_\varphi + \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{1}{r}\frac{\partial(r\tau_{xr})}{\partial r} \tag{4-11}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho uv)}{\partial x} + \frac{1}{r}\frac{\partial(\rho r vv)}{\partial r} &= -\frac{\partial p}{\partial r} - j_x B_\varphi \\ &+ \frac{\rho w^2}{r} + \frac{\partial \tau_{xr}}{\partial x} + \frac{1}{r}\frac{\partial(r\tau_{rr})}{\partial r} - \frac{\tau_{\varphi\varphi}}{r} \end{aligned} \tag{4-12}$$

$$\frac{\partial(\rho uw)}{\partial x} + \frac{1}{r}\frac{\partial(\rho r v w)}{\partial r} = -\frac{\rho v w}{r} + \frac{\partial \tau_{x\varphi}}{\partial x} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial(r^2\tau_{r\varphi})}{\partial r} \tag{4-13}$$

每一种成分的剪应力方程

$$\tau_{xx} = 2\mu_{\mathrm{g}}\frac{\partial u}{\partial x} - \frac{2}{3}\mu_{\mathrm{g}}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{1}{r}\frac{\partial(rv)}{\partial r}\right) - \frac{2}{3}\rho k$$

$$\tau_{rr} = 2\mu_{\mathrm{g}}\frac{\partial v}{\partial r} - \frac{2}{3}\mu_{\mathrm{g}}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{1}{r}\frac{\partial(rv)}{\partial r}\right) - \frac{2}{3}\rho k$$

$$\tau_{\varphi\varphi} = 2\mu_{\mathrm{g}}\frac{v}{r} - \frac{2}{3}\mu_{\mathrm{g}}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{1}{r}\frac{\partial(rv)}{\partial r}\right) - \frac{2}{3}\rho k \text{，} \quad \tau_{xr} = \mu_{\mathrm{g}}\left(\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial x}\right) \tag{4-14}$$

$$\tau_{x\varphi}=\mu_{\mathrm{g}}\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right),\quad \tau_{r\varphi}=\mu_{\mathrm{g}}\left(r\frac{\partial (w/r)}{\partial r}\right)$$

k-ε模型的紊流方程

$$\frac{\partial(\rho uk)}{\partial x}+\frac{1}{r}\frac{\partial(\rho rv\varepsilon)}{\partial r}=\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\mu_{\mathrm{g}}}{\sigma_{\mathrm{k}}}\frac{\partial k}{\partial x}\right)+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\mu_{\mathrm{g}}}{\sigma_{\mathrm{k}}}\frac{\partial k}{\partial r}\right)+G-\rho\varepsilon \tag{4-15}$$

$$\begin{aligned}&\frac{\partial(\rho u\varepsilon)}{\partial x}+\frac{1}{r}\frac{\partial(\rho rv\varepsilon)}{\partial r}\\&=\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\mu_{\mathrm{g}}}{\sigma_{\varepsilon}}\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\mu_{\mathrm{g}}}{\sigma_{\varepsilon}}\frac{\partial \varepsilon}{\partial r}\right)+C_{\varepsilon_1}\frac{\varepsilon}{k}G-C_{\varepsilon_2}\rho\frac{\varepsilon^2}{k}\end{aligned} \tag{4-16}$$

式中，u、v、w 为在圆柱坐标(x, r, φ)下速度矢量的分量；B_{φ}为角向的磁场；j_x、j_r 为电流密度的分量；k、ε 为紊流的动力学能量和耗散速度。方程组可以在直角不等网格插分，利用体积控制法，借助于阿拉伯算术 SIMPLE 程序[5]。差分方程的解是利用布辽耶夫的高效法[6]。

4.2　计 算 结 果

这个计算是对甲烷在大气压下进行的，这个设备放电室的半径为 0.005m，长度为 0.025m，壁的厚度为 0.001m，气体的流量在 AB 断面的尺寸为 0.003m，此时流量对于基本方案为 0.001g/s，对于补充方案为 0.003g/s。碳阴极的半径为 0.002m，对于旋涡流方案，极向气体速度为 25m/s。图 4-2 表明了温度场线，图 4-3 为电流线，这个电流线是在流量为 0.001g/s 时测得的，很显然由于冷的气流相互作用的结果产生了电弧的压缩，所以气体的基本质量在放电区外面的环形通道流过。图 4-4 和图 4-5 表明了在不同的电流值情况下温度沿着轴向分布和沿着左边垂直壁的分布。很明显，增加放电电流就导致了阴极斑点的半径增加(图 4-5)。阴极斑的半径与实验得到的依存关系 $r_{\mathrm{s}}\sim I^{0.34}$ 是一致的[2]，在图 4-6 中给出了阴极上的热流，它们在阴极斑的边缘上具有明显的极大值。

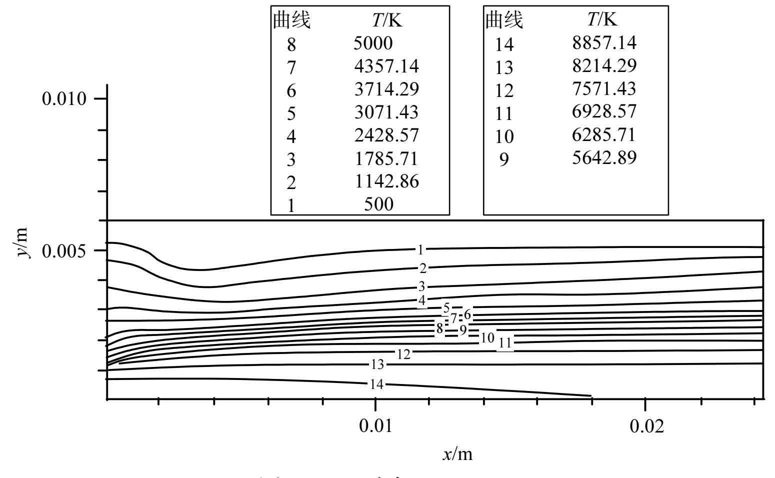


图 4-2　温度场($I = 200$A)

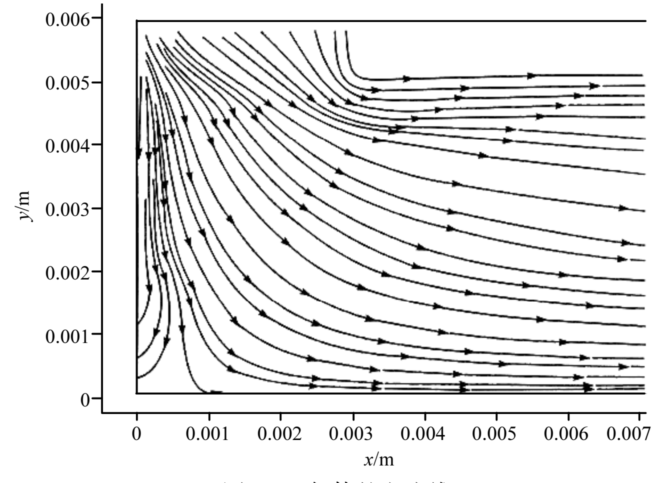


图 4-3　气体的电流线

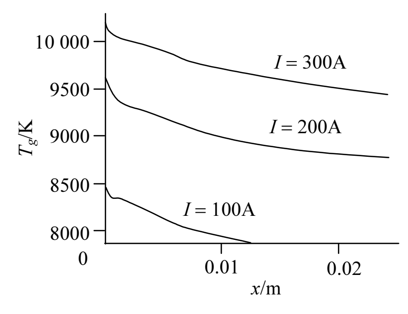


图 4-4　在不同电流下沿着轴向的温度分布

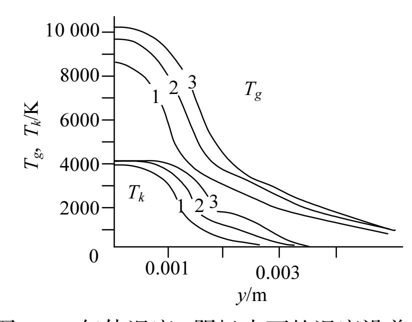


图 4-5　气体温度、阴极表面的温度沿着管壁右边的分布

1. $I = 100$A；2. $I = 200$A；3. $I = 300$A

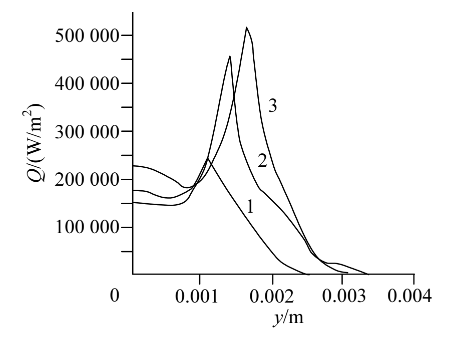


图 4-6　在阴极上的热流

1. $I=100$A；2. $I=200$A；3. $I=300$A

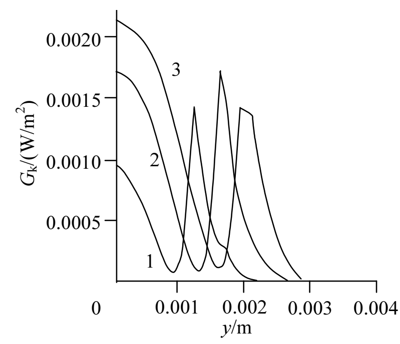


图 4-7　在阴极上碳的质量流

1. $I=100$A；2. $I=200$A；3. $I=300$A

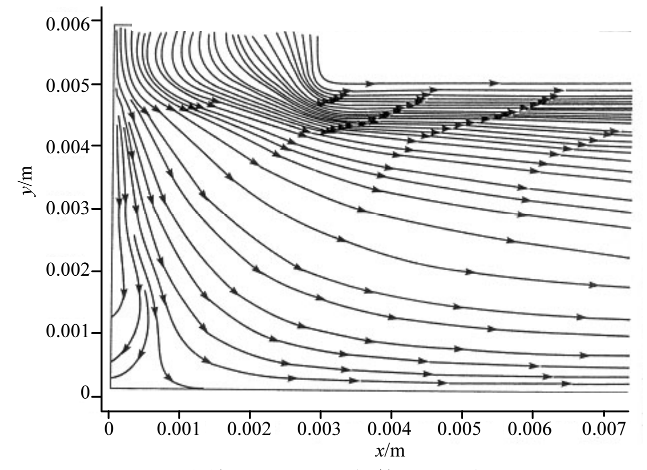


图 4-8　在有旋涡的工况下气体的电流场(I=200A)

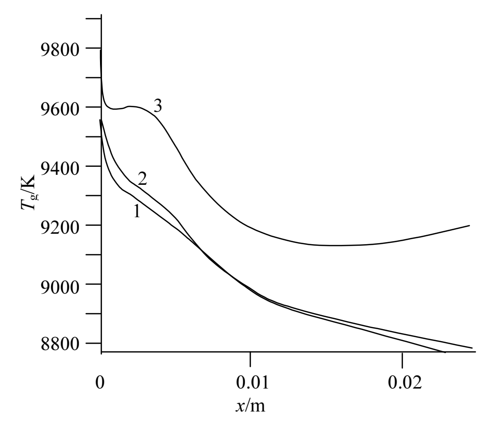


图 4-9　沿着装置轴向的温度场

1. 基本方案；2. 有旋涡方案；3. 补充方案

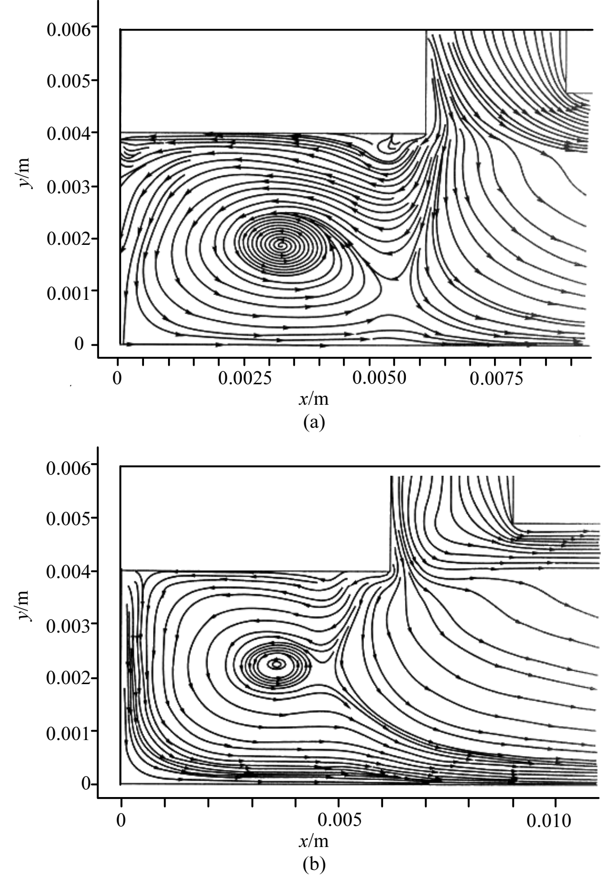


图 4-10 在无旋涡工况(a)及有旋涡工况(b)下气体的电流线

在阴极斑的中心，这些流动强度的减少和阴极表面的电子冷却效应有关。图4-7 给出了在阴极上碳的质量流的分布，在不同的电弧电流 $G_k = j_{C^+} + j_C - j_{v,C}$，这里最后一项是碳的质量流，考虑了电极蒸发到等离子体中

$$j_{v,C} = \frac{1}{4}\left(\frac{8kT}{\pi M_C}\right)^{1/2} \frac{p_m}{kT_m}$$

式中，p_m 为温度 T_m 情况下饱和蒸汽的压力。特别指出，由于在电极斑点的边界上具有最大值，这已被实验所证明，所以在图 4-8 中表明了存在旋涡流的情况下气体电流线的图像。很明显发生了流动的堵塞，而且电流线更加密集，堵塞流跟无旋涡流比较，它们压向外壁，其他的流体力学参数的分布定性上没有变化。图4-9 比较了沿着装置轴向的温度分布。其中，1 是基本方案，2 是有旋涡方案，3 是补充

方案。旋涡看来对温度场的影响很弱，相反质量流的改变使得温度具有单调的性质。同样进行了带旋涡的和不带旋涡的对称流，在轴对称的情况下，在阴极存在着加深，在这种情况下的流动具有循环性质(图 4-10)。图像完全不同于没有加深的情况，但是贴近电极以及放电的空间里定性的图像没有改变。

结　　论

1. 提出和校核了电弧发生器的封闭模型，这个模型不要求实验任何补充的信息。

2. 定性计算的结果和实验数据一致，这就允许应用这个模型对阴极进行计算，而且可以找到进一步完善它的技术经济指标，同时这些指标考虑了材料的成分。

第 5 章　电弧等离子体阳极特性的数值分析

引　　言

在对电弧等离子体发生器管道中的流动与加热进行理论和实验分析后得出了如下可能性：

(1) 可以确定产生等离子体流动所要求的特性。

(2) 可以建立对等离子体性能的影响：

① 确定阳极和阴极的几何形式与管道尺寸；

② 确定供给气体的方法、数量及种类；

③ 确定电流、压力等。

(3) 选定所探讨设备的理想工作状态，但这取决于所进行的工艺目标以及相应的实际应用。

气体中电弧放电的理论及模拟它的物理过程的问题，发生在电弧所产生的等离子体流中的物理问题，在格兰诺夫·米克尔拉义得尔等的著作中已经写得很清楚了[1~7]。文献[4]~[6]的研究结果表明，为了正确地表述，一个关键的特性是：I / R>10A/mm，p≥1atm。此时就可以运用磁流体方程在等离子体接近平衡态下的近似。这就大大简化了所描绘的物理现象，这些现象是发生在等离子体流动管道中的，而且可以不必涉及这些基本粒子过程的复杂动力学问题，同时这些现象也发生在电弧等离子体加热中。因为电磁场的作用是一样的[3]，可以把电磁场看做所有等离子体的能量来源。如果是在模拟时，考虑了阳极、阴极和各种复杂的气体流动因素，那必须考虑三维的磁流体力学方程[5]。如果仅考虑轴对称的情况，那就大大简化了，可以变成二维问题[4~9]。

理论描绘等离子体特性最复杂的情况是分析近电极区域，这个区域不仅存在等离子体和电极材料的非平衡态的相互作用，同时存在很强的电交换、热交换、质量交换过程[10]。在高压的情况下(p≥1atm，1atm＝1.01325×10^5Pa)，临近电极区域的尺寸大约是 0.1mm，它们对气体加热的影响就不是那么严重，所以解磁流体力学方程就是把电极表面直接作为边界区域，然后使用一些实验数据。这些计算结果与实验结果比较一致，就证明简化的正确性[4~7]。

在本工作中，研究所建议的由电极到电极的电弧等离子体流的计算，没有考虑临近电极的过程，由实验得到的信息告诉我们，只引进电弧的半径、温度的分

布等进行数值分析，等离子体发生器的阳极管道开始产生电弧和等离子体流，主要取决于电流、介质性质、流量、气体流况、阳极的几何尺寸。

5.1　模　　型

等离子体发生器的阳极　针对等离子体发生器的阳极，我们讨论在大气压情况下稳态的电弧等离子体流。图 5-1 中表示的工作是由苏联科学院西伯利亚分院理论与应用力学研究所工作的同事们提出的。冷气体由电弧的径向进入，这里阳极具有一定延伸锥的几何形式，或者是另外的几何形式。冷气体与电弧放电的作用，就形成了等离子体发生器中的等离子体轴对称流动。

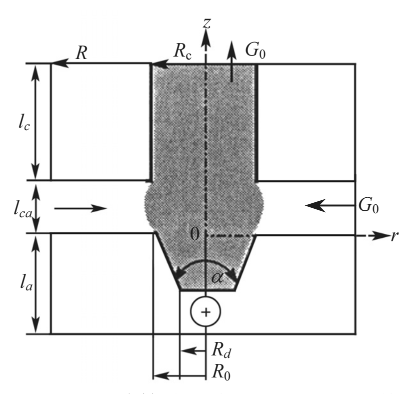


图 5-1　在计算范围中用到的阳极系统

方程　为了用数学形式描绘电弧等离子体流的特性，假设在阳极管道里的等离子体过程是稳态的、平衡的而且是亚声速的，层流是轴对称的，等离子体处在局部热力学平衡状态，不讨论在阳极上的近电极体积辐射现象。磁流体力学方程组考虑了上述假设，可写成如下形式[5]：

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(\rho v r)+\frac{\partial}{\partial z}(\rho u)=0$$

$$\rho v\frac{\partial v}{\partial r}+\rho u\frac{\partial v}{\partial z}=-\frac{\partial p}{\partial r}-j_z B_\varphi+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\eta\frac{\partial v}{\partial r}\right)-\frac{2\eta v}{r^2}+\frac{\rho w^2}{r}$$
$$+\frac{\partial}{\partial z}\left[\eta\left(\frac{\partial u}{\partial r}+\frac{\partial v}{\partial z}\right)\right]-\frac{\partial}{\partial r}\left[\frac{2}{3}\eta\left(\frac{1}{r}\frac{\partial rv}{\partial r}+\frac{\partial u}{\partial z}\right)\right]$$

$$\rho v\frac{\partial w}{\partial r}+\rho u\frac{\partial w}{\partial z}=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\eta\frac{\partial w}{\partial r}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\eta\frac{\partial w}{\partial z}\right)-\frac{1}{r}\left(\rho vw-\eta\frac{\partial w}{\partial r}+\frac{\eta w}{r}\right)-\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(\eta w)$$

$$\rho v\frac{\partial u}{\partial r}+\rho u\frac{\partial u}{\partial z}=-\frac{\partial p}{\partial z}+j_rB_\varphi+2\frac{\partial}{\partial z}\left(\eta\frac{\partial u}{\partial z}\right)+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[r\eta\left(\frac{\partial u}{\partial r}+\frac{\partial v}{\partial z}\right)\right]$$
$$-\frac{\partial}{\partial z}\left[\frac{2}{3}\eta\left(\frac{1}{r}\frac{\partial rv}{\partial r}+\frac{\partial u}{\partial z}\right)\right]$$

$$\rho C_p\left(v\frac{\partial T}{\partial r}+u\frac{\partial T}{\partial z}\right)=\boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{E}-\Psi+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\lambda\frac{\partial T}{\partial r}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda\frac{\partial T}{\partial z}\right)+v\frac{\partial p}{\partial r}+u\frac{\partial p}{\partial z}$$
$$+2\eta\left[\left(\frac{\partial v}{\partial r}\right)^2+\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2+\left(\frac{v}{r}\right)^2+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial r}+\frac{\partial v}{\partial z}\right)^2\right]-\frac{2}{3}\eta\left(\frac{1}{r}\frac{\partial rv}{\partial r}+\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2$$

$$\frac{\partial E_r}{\partial z}-\frac{\partial E_z}{\partial r}=0,\quad \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rB_\varphi)=\mu_0 j_z,\quad \frac{\partial B_\varphi}{\partial z}=-\mu_0 j_r$$

补充上面方程组的还有用积分形式表达电弧的电流、气体的流量欧姆定律。

$$\boldsymbol{j}=\sigma\boldsymbol{E},\quad I_0=2\pi\int_0^R j_z r\mathrm{d}r,\quad z\geqslant l_{ca},\quad G_0=2\pi\int_0^R \rho ur\mathrm{d}r$$

式中，定义 $\boldsymbol{V}(V_r=v,V_\varphi=w,V_z=u)$ 为平均质量速度；p 为压力；T 为温度，$\bar{E}(E_r,0,E_z)$ 为电场强度；$\boldsymbol{j}(j_r,0,j_z)$ 是电流密度；B_φ 为轴向磁感应强度；$\boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{E}$ 是焦耳热比功率密度；ρ、C_p、η、σ、λ、ψ分别是密度、常压下的比热、黏性系数、电导率、热导、相应的辐射率；μ_0 是磁导系数；r、z 为圆柱坐标。

边界条件　满足基本要求的函数是v、w、u、p、T和电流函数 $I(r,z)=rB_\varphi/\mu_0$，边界条件由提出的计算范围给定：$l_{z1}\leqslant z\leqslant l_{z2}, 0\leqslant r\leqslant R$ (图 5-1)，包括了被固体、气体、等离子体所占有的所有部分。

$$z=l_{z1},\ 0<r<R: v=w=u=0,\ T=T_R=300K,\ \partial I/\partial z=0$$
$$z=l_{z2},\ 0<r<R: v=0,\ \partial w/\partial z=0,\ p=0,\ \partial T/\partial z=0,\ \partial I/\partial z=0$$
$$R_c<r<R: v=w=u=0,\ \partial T/\partial z=0,\ I=I_0/(2\pi)$$
$$l_{z1}<z<l_{z2},\ r=0: v=w=0,\ \partial u/\partial r=0,\ \partial p/\partial r=0,\ \partial T/\partial r=0,\ I=0$$
$$l_{z1}<z<l_a,\ r=R: v=w=u=0,\ T=T_R,\ I=I_0/(2\pi)$$
$$l_a<z<l_a+l_{ca},\ r=R: v=G_0/(\rho R2\pi Rl_{ca}),\ w=w_0,\ u=0,\ T=T_R,\ I=I_0/(2\pi)$$
$$l_a+l_{ca}<z<l_{z2},\ r=R: v=w=u=0,\ T=T_R,\ I=I_0/(2\pi)$$

在阳极的进口，均匀冷流的特性由流量 G_0、切向速度 w_0 所确定，在出口假定等离子体的切向速度是稳定的，在轴上是轴对称的；在计算范围的固体壁上速度为零，温度是常数。

解的方法　上述的方程组是用有限差分法对所有物理变量进行有限差分[5]，计算的范围分成许多控制体积的网格，因为电极的边界形成了它的边界，所以在压力场计算时，借助于 SIMPLE 程序。那么解决差分方程是利用在径向逐次逼近的积分方法，在所有的计算领域内，即在被固体壁、阳极占住的范围内，用的是统一的计算方法。这里先给出电极材料或管道壁材料热物理性质、比热、热容量、热导、电导、熔点 T_p。在等离子体与电极接触的表面，要提取边界条件 $T \leqslant T_p$。在离散的相似方程中，在控制体系的边界，介质系数的确定是由计算领域相邻环节的平均值来确定[5]，这就使得要求考虑不同介质性质跳跃的改变，同时还可达到在固体与等离子体或固体与气体边界上的自持。

5.2　计 算 方 法

短电弧　为了实现解由阴极到阳极的磁流体方程，先讨论带着锥形阴极和平面阳极短电弧(图 5-2)[9]。

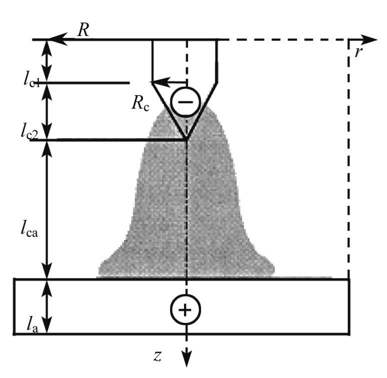


图 5-2　短电弧系统及计算的范围

所有假设和出发的方程组都来自文献[9]，这就提供了足够修正理论和实验的数据比较的可能性。边界条件的形式如下：

$$z=0\text{，}\ 0<r<R_c: v=u=0\text{，}\ T=T_R\text{，}\ I=I_0 r^2\big/(2\pi R_c^2)$$

$$R_c<r<R: p=0\text{，}\ v=0\text{，}\ T=T_R\text{，}\ I=I_0\big/(2\pi)$$

$$z=l_z\text{，}\ 0<r<R: v=u=0\text{，}\ T=T_R\text{，}\ \partial I\big/\partial z=0$$

$$0<z<l_z\text{，}\ r=0: v=0\text{，}\ \partial u\big/\partial r=0\text{，}\ \partial p\big/\partial r=0\text{，}\ \partial T\big/\partial r=0\text{，}\ I=0$$

$$r=R: u=0\text{，}\ p=0\text{，}\ \partial T\big/\partial r=0\text{，}\ I=I_0\big/(2\pi)$$

5.1 节已经叙述了按这种方法得到的解。实施计算的方案如表 5-1 所示。

表 5-1　电弧特性的计算结果

方案	气体	电流 I/A	直径 d/mm	高度 h/mm	沉积功率 Q_d/kW	阳极功率 Q_a/kW	阴极功率 Q_c/kW
1	Ar	100	0	0	1.3	0.73	0.24
2	Ar	200	0	0	3.1	1.58	0.53
3	Ar	500	0	0	11.2	6.56	1.65
4	N_2	100	0	0	3.1	2.21	0.52
5	H_2	100	0	0	8.2	5.01	0.38
6	Ar	200	5	5	4.3	2.53	0.55
6a	Ar	200	5	5	3.3	1.80	0.55

注：Q_d 为沉积功率；Q_a、Q_c 分别为阳极功率、阴极功率

$$Q_d = 2\pi\int_0^R\int_0^{l_z}\sigma E^2 r\mathrm{d}r\mathrm{d}z,\quad Q_a = \int_{S_{\text{anode}}} q_n \mathrm{d}s,\quad Q_c = \int_{S_{\text{cathode}}} |q_n| \mathrm{d}s$$

与实验的比较

(1) 计算在大气压情况下氩气短电弧的特性，它们的条件如文献[9]：$R_c = 2\text{mm}$，$R = 15\text{mm}$，$l_{c1} = l_{c2} = 3\text{mm}$，$l_{ca} = 10\text{mm}$，$l_a = 14\text{mm}$，$I = 100\text{A}$(表 5-1 第一个方案)；阴极为钨，阳极为铜。

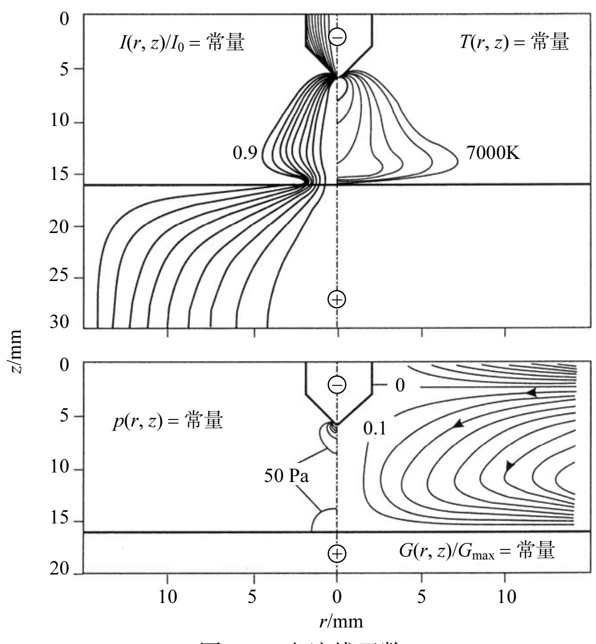
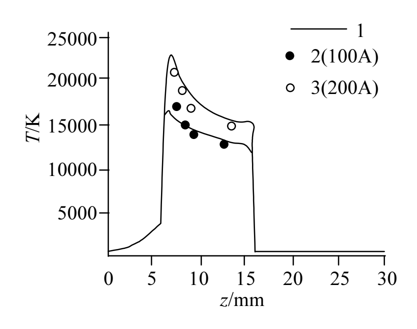


图 5-3　电流线函数

电流线步长为 0.1，等温线步长为 2000K，压力步长 50Pa，流量($G_{max} = 0.13\text{g/s}$)步长为 0.1，在氩气中的电弧电流为 100A



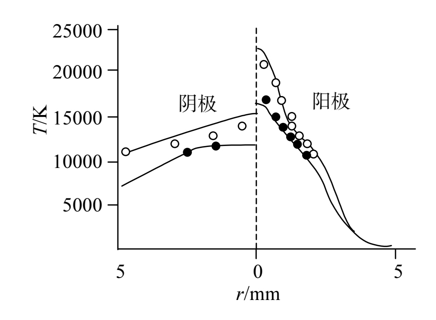


图 5-4　温度在轴向和径向的分布，距离电极 0.5mm

1. 计算值；2，3. 实验值[9]

如图 5-3、图 5-4 所示，计算的结果与实验的数据符合得很好。主干弧的温度场和电流场具有钟形形状。电流线在阴极上面收缩，在阳极发散，靠近电极的压力有了很大的提高，这是因为主干弧的导电气体在自身磁场的压缩下收缩(箍缩效应)。由于圆柱电极压力梯度的改变，同时由于电磁力的相互作用，导致了等离子体流的产生[11,12]。此时，电弧如电磁泵一样，把周围气体往里拽，同时加热、加速，迫使离开电极方向。在阴极电弧的强作用和阳极相当弱的弧流的作用下就形成了我们所看到的钟形电弧。等离子体流的整个脉冲实际上是被电极的尺寸和最大的 $R_{\max}$ 加粗[5~7]。

$$K_{\mathrm{c}}=\frac{\mu_0 I_0^2}{4\pi}\ln\left(\frac{R_{\mathrm{c}}}{R_{\max}}\right),\quad K_{\mathrm{a}}=\frac{\mu_0 I_0^2}{4\pi}\ln\left(\frac{R_{\mathrm{a}}}{R_{\max}}\right)$$

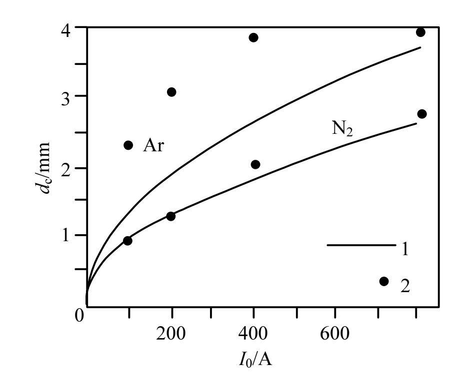


图 5-5　在阴极上电弧直径与电流的关系

1. 实验值[12]；2. 计算值

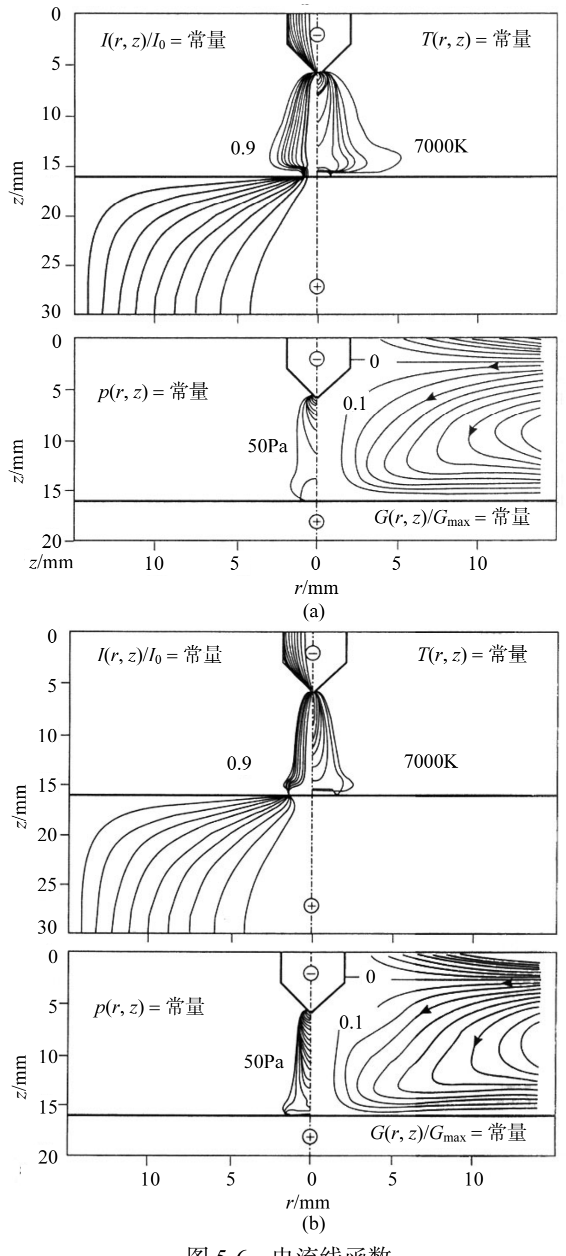


图 5-6　电流线函数

电流步长为 0.1；等温线步长为 2000K；压强步长为 50Pa；气体电流线步长为 0.1 的电弧

(a) N_2，$I = 100A$，$G_{max} = 0.085g/s$；(b) 空气，$I = 100A$，$G_{max} = 0.027g/s$

依据开始的渐近假设，得到了在电弧里气体流动的两个图像(图 5-3)。相对于有扰动的边界值，两个图像中一个是稳定的，此时气体的电流线由径向走向弧的

主干；另一个是不稳定的，电流线由径向走向轴向。这实际上并不影响等离子体流在电弧主干上的流动特性，而且也不影响阳极、阴极流的相互作用。

如果说计算结果与实验结果有一点差别的话，可认为是由靠近电极区域的等离子体的不平衡引起的。

从电弧柱发出的多于 50%的能量传导到阴极(表 5-1)。

(2) 电弧的尺寸在 Ar 和 N_2 中，在圆柱的钨阴极上均是 R_c=4mm，R=20mm，l_{c1}=10mm，l_{c2}=0，I_0=100~800A，这是在文献[12]测量到的。它是根据托盘的熔化表面和按 $d_c = a\sqrt{I_0}$ mm 逐次逼近(N_2 的 $a = 0.091$；Ar 的 $a = 0.13$ 测得的)。为了和实验比较，贴近阴极的弧的直径，我们确定为周边直径，此时阴极弧还包括在阴极托盘表面上的弧电流。

电弧气体加热的图像定性地相应于图 5-3，在接近这个阴极时，很显然定性的计算与实验的结果相符(图 5-5)。在阴极上实验的电弧尺寸与计算的差别在 Ar 里很明显比在 N_2 里大，对此，等离子体原子气体与分子气体的不均匀性有很大的影响。

在 N_2 和 H_2 中的弧　为了估计不同种类气体对等离子体特性的影响(N_2 和 H_2)，我们进行了计算，I=100A(表 5-1 第 4 方案和第 5 方案)。N_2 和 H_2 的数据取自文献[5]。

在图 5-3 和图 5-6 中表示的加热分子气体是不同于原子气体的，这个明显地表现在靠近阳极的地方，跟踪强烈的压缩电流线，它们就形成了幕状圆屋顶。在 H_2 中，电弧的尺寸要比在 N_2 里小，而比在 Ar 原子气体中大。等离子体柱在分子气体中更加反向，因为在阳极里很明显增加了热流(表 5-1)，强烈地放出热量，使等离子体流有更大的速度，所以电弧在 H_2 里的特性值，比如温度、速度、压力、电压都要比在 N_2 和 Ar 中高，尤其是接近阳极的时候，分子气体的温度降低，从而急剧地降低了等离子体的电导，所以导致电场升高。

在阴极表面的延伸影响　我们讨论了圆柱的阴极表面纵深(5mm × 5mm)对 Ar 等离子体特性的影响，$I = 200$A(表 5-1 中的 2、6、6a 方案)。

如果存在着纵深，就导致了阴极表面的等离子体特性发生改变(图 5-7 和图 5-8)。可能是纵深增加了弧柱的长度和面积，从而导致了电能沉积的增加，热流走向阳极。应当指出，在数值计算的结果中，在不同的零逐次逼近，这个解就会有两种不同的弧的燃烧工况：① 不稳定的，电流的大部分在托盘的纵深部位短路(图 5-7)；② 稳定的，在阳极平面上，靠近纵深的部位(图 5-8)，阳极平面稳定，这就实现了不同的热流向阳极。第一种情况在托盘上，有 1.62kW，在背面有 0.91kW；在第二种情况下，相应的为 1.4kW 和 0.4kW。

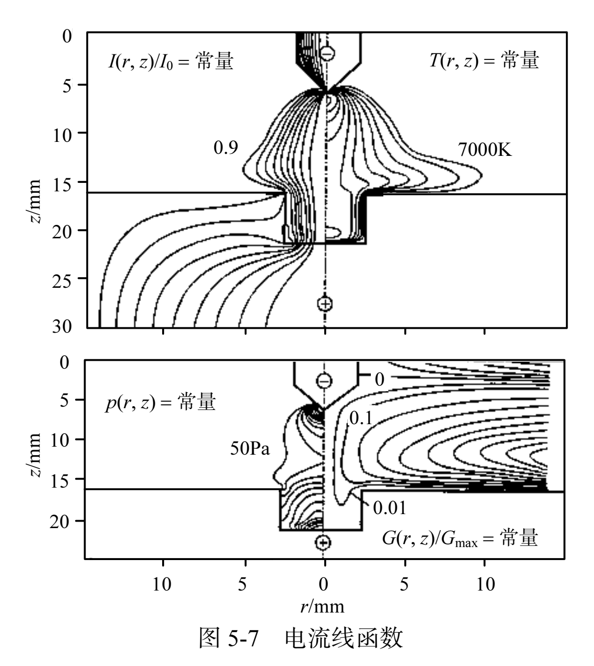


图 5-7　电流线函数

电流步长为 0.1A，等温线步长为 2000K，等压线步长为 50Pa，

电流气体的流量 $G_{max} = 0.192$g/s，步长为 0.1，在氩气中，$I = 200$A

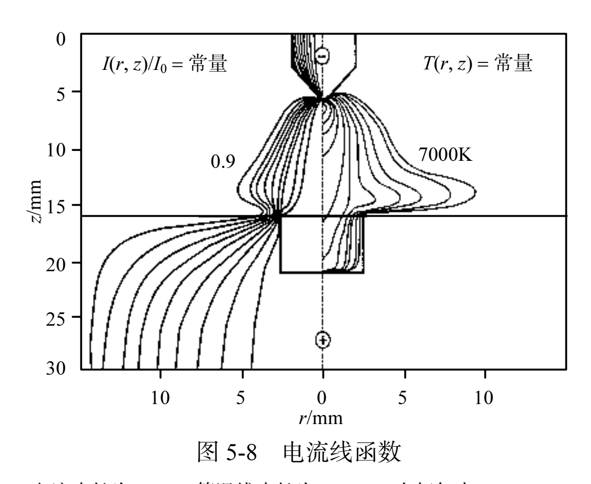


图 5-8　电流线函数

电流步长为 0.1A，等温线步长为 2000K，在氩气中，$I = 200$A

5.3　阳极等离子体的计算特性

这里所进行的关于阳极区域形成等离子体流动的特性的数值分析取决于延伸

形式、气体的流量和旋涡、弧流(表 5-2)。

表 5-2　电弧阳极段的计算特性

方案	I_0/A	G_0/(g/s)	速度/(m/s)	角度/°	阳极功率/kW	管壁功率/kW	沉积功率/kW
1	750	0.5	0	180	2.22	1.85	6.09
2	750	0.5	0	80	3.04	1.10	6.28
3	750	0.5	0	60	2.97	1.24	6.06
4	750	0.5	0	0	3.16	1.43	6.54
5	750	1.0	0	60	3.02	0.07	7.09
6	750	0.5	20	60	2.76	1.66	7.39
7	250	0.5	0	60	1.11	0.04	2.03

注：$Q_{\mathrm{a}} = \int\limits_{S_{\mathrm{anode}}} q_n \mathrm{d}S$，$Q_0 = \int\limits_{S_{\mathrm{channel}}} q_n \mathrm{d}S$，$Q_{\mathrm{da}} = 2\pi \int_0^R \int_{-l_a}^{l_{ca}} \sigma E^2 r\mathrm{d}r\mathrm{d}z$

阳极表面几何形状的影响　正如由计算结果得出的结果(图 5-9~图 5-12 和表 5-2)，阳极附近流动和气体加热图像的定性改变取决于阳极的几何形式。在平板阳极(图 5-9，$\alpha = 180°$)，冷气体径向进入等离子体发生器管道，冷却阳极表面的弧柱，并对它产生了动力学压力，所以促进了弧的压缩(可控制的)，这就导致了温度的提高、电场强度的提高，向阳极的传导热和其他等离子体特性在弧柱领域的提高。

如果在阳极的表面存在着加热，冷气体就会冷却弧柱，z 约 2mm，而且减少了电流传输通道，同时促进了轴向旋涡的形成，在阳极纵深的范围(图 5-10，$\alpha = 60°$)，形成的旋转方向促使管道气体的径向流动，在形成旋转涡流时起显著作用的是电磁力。形成等离子体的拽力，在电流通道里(截面 z 约 2 mm)，在角向的两个端都有。在轴向旋涡里气体被电弧加热，而且这些热由开始截面向托盘截面进而被带到深处，然后被冷却，因为此时的运动是沿着给入径向气体管道的锥形表面发生。由于延伸的存在，增加了阳极表面积，由此流出的气体就好像拽着电弧向表面方向移动，因此降低了电流密度、电场强度和向阳极的热传导流。

随着锥的角度增加(图 5-11，$\alpha = 80°$)，延伸的面积减小，而且是向开始的断面移动，这就导致了 $\boldsymbol{j}$、$\boldsymbol{E}$、$\boldsymbol{q}$、T 的数值和其他阳极等离子体参数的数值增加(图 5-10、图 5-11)，同时在参数值领域延伸减小了轴向涡流尺寸及强度。

在圆柱延伸的情况中，在阳极的表面(图 5-12，$\alpha = 0$)，轴向旋涡的强度及尺寸增加了。在这种情况下，可能实现两种弧的燃烧工况，一种弧是拽向尖角的边缘断面(图 5-12，稳定的工况)，另一种弧是拽向阳极托盘(不稳定的)，这正如在开式电弧燃烧的情况一样，把弧拽向尖的边缘，会导致 $\boldsymbol{j}$、$\boldsymbol{E}$、$\boldsymbol{q}$、T 在阳极一定表面上的显著增加。

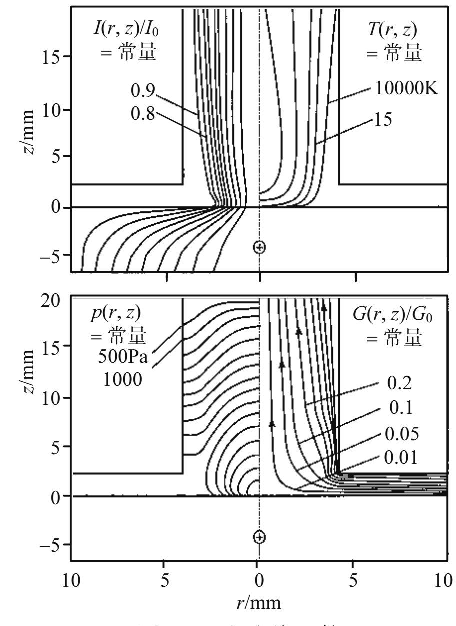


图 5-9　电流线函数

电流步长为 0.1，等温线步长为 5000K，等压线步长为 500Pa，电流线是在阳极无纵深，I_0=750A；G_0=0.5g/s；w_0=0; α = 180°

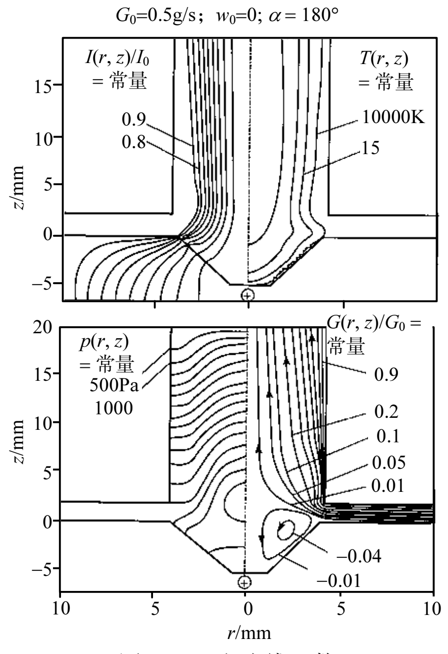


图 5-10　电流线函数

电流步长为 0.1，等温线步长为 5000K，等压线步长为 500Pa，电流线是气体在阳极，I_0 = 750A；G_0 = 0.5g/s；w_0=0; α = 60°

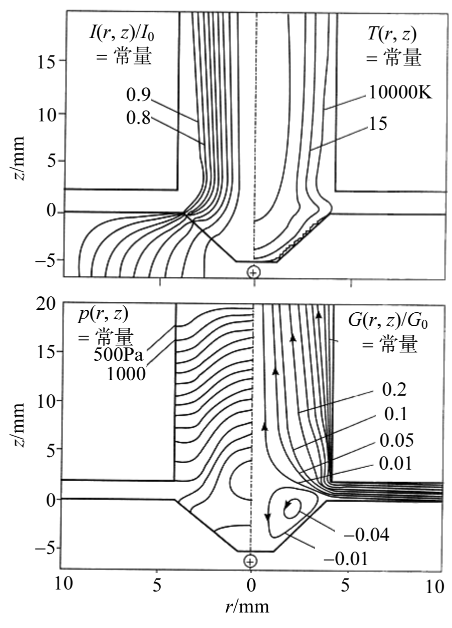


图 5-11　电流线函数

电流步长为 0.1，等温线步长为 5000K，等压线步长为 500Pa，电流线是气体在阳极，

I_0=750A；G_0=0.5g/s；w_0=0；$\alpha = 80°$

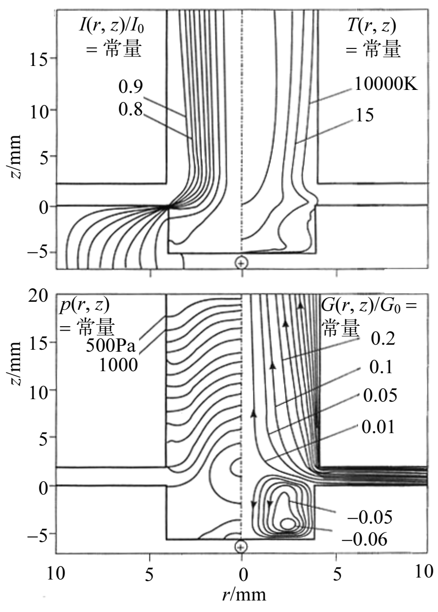


图 5-12　电流线函数

电流步长为 0.1，等温线步长为 5000K，等压线步长为 500Pa，电流线是气体在阳极，

I_0=750A；G_0=0.5g/s；w_0=0；$\alpha = 0$

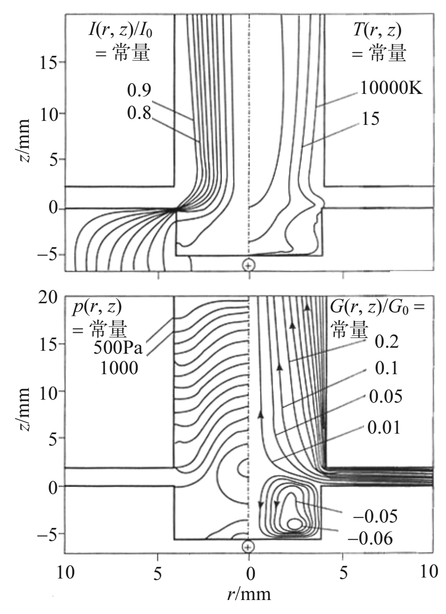


图 5-13　电流线函数

电流步长为 0.1，等温线步长为 5000K，等压线步长为 500Pa，电流线是气体在阳极，

I_0=750A；G_0=1g/s；$w_0 = 0$；$\alpha = 60°$

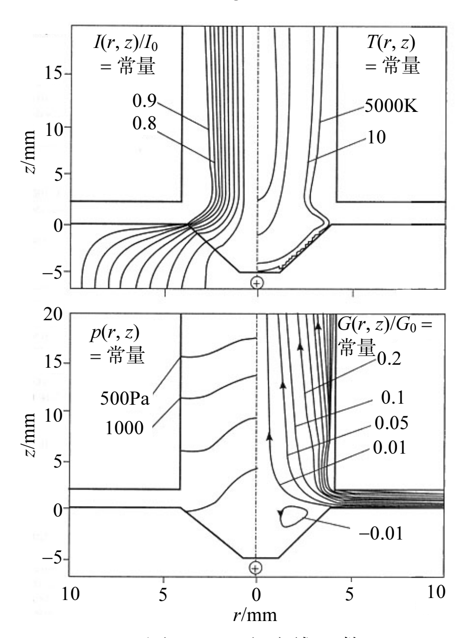


图 5-14　电流线函数

电流步长为 0.1，等温线步长为 5000K，等压线压强步长为 500Pa，电流线是气体在阳极，

I_0=250A；$G_0 = 0.5$g/s；w_0=0；$\alpha = 60°$

流量和气体旋涡的影响　随着流量增加到两倍(图 5-10、图 5-13)，可以观察到弧柱的尺寸在减小，截面 z 约 2mm。这就使得有补充的增加了电流密度和电场强度，在产生焦耳热的过程中，导致了温度、传热、压力和速度的增加(图 5-13 和表 5-2)。

引进冷气体的旋涡，不仅降低了弧柱的压力，而且增加了冷气体的外围流道，这就导致了弧柱拖曳，z 约 2mm，同时在某种程度上，在阳极纵深领域减少了冷气体的尺寸，降低了轴向旋涡的强度，增加了向阳极方向的电场强度和电流密度。

电弧电流的影响　如果流量与气体涡流的改变对弧的热性能及电性能有间接影响，则主要是通过气体流动来影响的，那么电流是基本的外部参数，它作用于所有的等离子体特性参数(图 5-14 和表 5-2)。随着电流的减小，明显地降低了弧柱的温度、压力、气体流速特别是电磁力等。因此，降低轴向旋涡的强度以及阳极上的传导热流，就减小了等离子体纵深领域的电导率，这就导致了阳极表面的电场强度增加，也就是出现下降的伏安特性曲线分支。在弧柱的范围中，也就是从离阳极表面，可以看到上升的伏安特性分支。

结　　论

研究所建议的计算磁流体 MHD 强电弧特性的工程方法，可以得到电弧的特性，计算的结果与实验数据比较一致。这种模型可以作为研究气体的流动和加热特性，同时气体的流动和加热特性取决于等离子体发生器几何管道的形状、引进气体的特性、电流和压力等。在数值计算的基础上，可以找到所要求的管道结构、等离子体发生器的阴极、阳极和这种工况的优化。在模型里必须注意三点：

(1) 当 $I/d<10\text{A/mm}$ 时应考虑到等离子体偏离平衡态，特别是靠近电极时；

(2) 当 $I/d>30\text{A/mm}$ 时，数学模型应该补充辐射传热方程，因为这时辐射传热很显著；

(3) 当近电极过程对电极的影响很明显反映在电弧的特性时，就必须补充近电极过程的方程。

根据很多实验结果，得到了在电弧里流动的工况，有稳定的和不稳定的，当存在阳极表面纵深时，发现了拖曳弧向尖端或者向托盘方向的纵深。

第 6 章　在电弧放电阴极上的电流与传热

引　　言

尽管有大量的电弧放电近阴极现象的理论工作，但是到现在为止，对于发生在近阴极表面的过程还没有一个清楚的了解，特别是近阴极过程状态的理论不完全，尤其表现在试图解释发生在阴极斑点的过程[1~14]、热电子发射阴极方面以及在“反常”电子发射的过程中[14~25]。

在第一种情况(所谓的“冷阴极”)下实现的是不稳定的、快速移动的阴极斑点，电流密度达到很大的数值，即 10^{10}~10^{12}A/m^2[1, 2, 7, 13, 14, 26, 27]。

为了解释所观察到的在阴极斑点上的电流密度，曾提出了各种各样的理论模型和假设。这些理论的基础来源于：

(1) 自动电子发射，还有热自动电子发射的机制[1~8]，文献[7]表明：“根据现有密度的实验研究，根据实验数据压力的分析，可以进行比对、证明。按实验电子理论分析在阴极斑点上没有得到证明，所以转向热电子发射理论，但是也很遗憾，这没有本质的改变。”

(2) 爆炸电子发射理论或阴极斑点电子模型[10,11]也没有对这个问题给出回答，如电流在阴极和近电极区域的等离子体短路，它们的形成是否是在阴极表面的电子爆炸微观不均匀的结果，也不得而知。

(3) 基于热电子发射的模型，也不能用于金属阴极。因为电子气体在阴极上不可能加热到热电子发射模型的温度，这是由于金属阴极的电子浓度很高[9]。

(4) 考虑到个别离子的影响或在近电极区域电荷分布的不连续性，尽管也有很多年的研究[12]，但没有得到实验的证明。

第二种情况由于是难熔金属做成的热发射阴极，在惰性气体环境中，实验发现了一种现象，即电子的“反常”发射。此时测量的电流密度在这种阴极上是很大的，超过理查森-杜什曼(Ричардсона-Дэшмана)公式计算值的 10^{13}~10^{14} 倍，公式计算的资料见文献[14]，[15]，[20]，[24]，[28~40]，如式(6-1)所示：

$$j_e = AT^2 \exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right) \tag{6-1}$$

式中，$A=\dfrac{4\pi e k^2 m}{h^3}=120.4\times10^4\,\mathrm{A/(m^2\cdot K^2)}$是理查森常数；$e\varphi$是电子由金属到真空的逸出功；$T$为阴极表面的工作温度。

在这种情况下，如文献[7]中表明的，电子发射的机制不能作为热阴极发射迁移电流的描述。为了解释电子的“反常发射”现象，只好引进另外的模型和假设，如下所示：

(1) 发射电子电流密度的增加考虑了在金属与等离子体交界处的电位屏蔽，这叫斯托克斯效应[14, 15]。但是根据马卡洛(Маккоун)公式计算，为了保证电流密度增加，必须降低屏蔽电位的高度，靠近阴极的电位大约降 10^5 伏量级[20]。这虽与气体放电的物理现象相适应，但这是不现实的，因为电弧所测量的电压只有 60~70V。

(2) 在文献[19]提出的模型中，在等离子体中，阴极表面的所有电流是完全短路的。但是在这种情况下，电极表面的等离子体到阴极表面的热流计算大大地超过了阴极上的能量平衡[20]。

(3) 类似的做法在文献[21]~[23]中也提到过。在这种情况下，离子进到阴极的表面，在阴极前面的区域里，电位形成了一个“驼峰”。

(4) 如果能在阴极表面形成双电层的话，电子的逸出功可以减少。因为存在着氧化或其他原因形成的薄膜。但是在这种温度情况下，要想在阴极下形成薄膜，这种可能性也很小[14, 15]。

应该指出，所有上面列举的理论模型，都是在真空中进行的阴极发射电子。而实验数据都是在 10^3~10^6Pa 的压强下，在放电室的惰性气体中得到的。在这个压强下，电子的浓度可以比拟或者大大超过按理查森-杜什曼计算公式计算的阴极发射电子的浓度。尽管这个公式得自下述平衡条件，即在金属中的电子和向真空发射形成的电子云的平衡，但是一般来说，也不能描述由金属向等离子体发射电子的现象，因为已经存在等离子体的电子成分，这就改变了金属-等离子体系统的平衡条件。所以在推导由金属向稠密等离子体的电子发射公式时，一定要把等离子体密度考虑进去，因为还存在由等离子体产生的很大的电子流和离子流，它们也是流向阴极的，与在真空中发射电子的现象相比，这是改变电子发射的主要条件。有人试图考虑金属向等离子体逸出电子的有效逸出功的影响[18]，他提出的模型是基于讨论金属-等离子体接触的专门性质。从这里引出了一个逸出功的概念，根据这个模型，电子的有效逸出功在金属与等离子体接触时，实际上是金属的电子逸出功与等离子体的逸出功之差。但是按照这个模型的理论，也没有得到进一步发展，因为这个模型本身的一些说法自相矛盾。

6.1　热发射阴极在“反常发射”的工况下得到的一些基本实验规律

在热阴极研究中最有意义，而且也最有趣的实验结果是放电室中不同压强下电流密度与温度的依存关系[14, 15, 20, 28~41](图 6-1)。很显然，按照实验测量的电流密度最大值和按照式(6-1)计算的电流密度值相比，在低温时差别比较大，随着温度的增加，实验数据与理论值的差距逐渐减小一直到零。电流密度是由实验得到的数值和由计算公式所得到的数值之比，我们称之为反常系数，用 K 来表示。

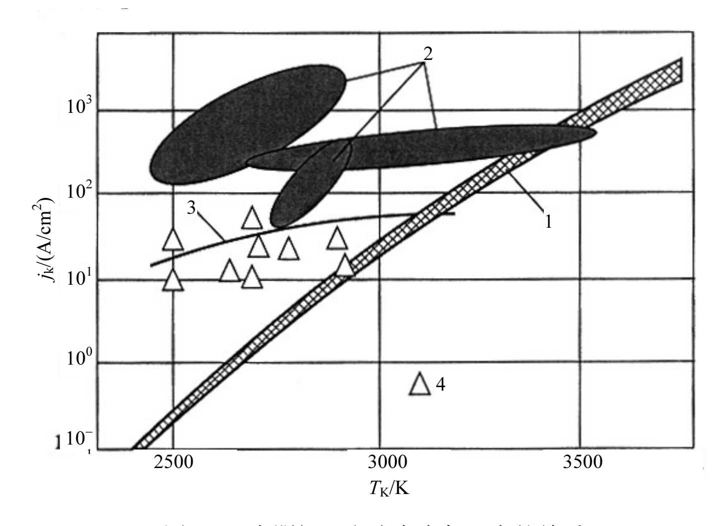


图 6-1　在阴极上电流密度与温度的关系

1. 根据理查森-杜什曼公式得到；2~4. 根据以往工作得到；2. 文献[36]；3. 文献[20]；4. 文献[31]

图 6-2 表明了反常系数和电极温度的关系。从这里看出尽管实验是在不同的条件下进行的，反常系数均随着电极温度的增加而减小，并逐渐趋近于 1。由于 K 的行为(虚线)得到一些共同特点，随着阴极温度的改变，可以认为在电极温度足够高的情况下，可观察到一个相反的图像，反常系数的值开始小于 1。很遗憾在文献中缺少证明这样一个效应的数据，在文献[42]中有不多的数据，他们测量的电流密度在热化学阴极上看来要比用式(6-1)算出来的小。尽管这里不排除有氧化膜影响的可能性，即在空气中的氧和锆由于化学反应对电流密度产生影响。如图6-1 和图 6-2 所示，所有的电流密度的测量都是在约 3000K 的温度下测得的，所以可以认为它们满足式(6-1)。没有很大的偏离所测量的电流密度，按理说这个是属于测量误差允许的。显然，这个情况可以作为我们为何用式(6-1)的理由。而

且它可作为在电弧放电阴极发射过程的基本研究手段。与异常发射现象不同，还有一些实验研究的结果，在惰性气体环境里，热阴极上电流密度的改变在很大程度上取决于形成等离子体的气体种类和压力[14, 15, 31, 42](图 6-3、图 6-4)。

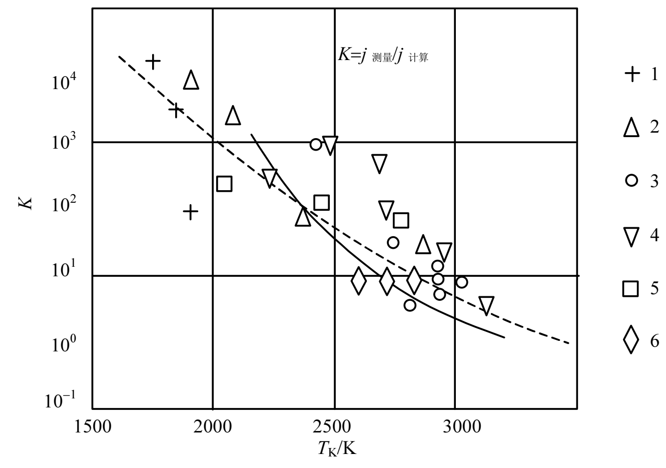


图 6-2　反常发射系数与阴极温度的关系

数据：1. 文献[30]；2. 文献[31]；3. 文献[36]；4. 文献[38]；5. 文献[35]；6. 文献[33]；实线. 文献[20]；虚线. 所有数据的平均

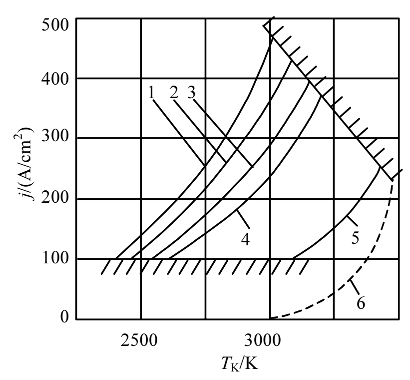


图 6-3　在阴极上电流密度与温度在不同气体中的关系[31]

1. Ne；2. Kr；3. Xe；4. Ar；5. He；6. 真空中用公式算得的

这里应该指出的是文献中缺少一部分工作，这部分工作主要是为了解释压力和不同气体对电流密度的影响。很显然，这个与研究者的主要注意力是在试图解释在热发射阴极(反常工况)的阴极斑上的大电流密度有关。

文献[20]在分析文献数据和一些特别研究结果的基础上，作者为了解释异常发射现象，得到一个结论，即最能接受的假设是，在图 6-1 中，钨阴极表面的逸出功是随电极温度增加而线性增加，逸出功的增加在 2200~3200K 的范围内，逸出

功的增加大概是 1eV，所以它就比文献[43]中所列出的数据高一个量级。

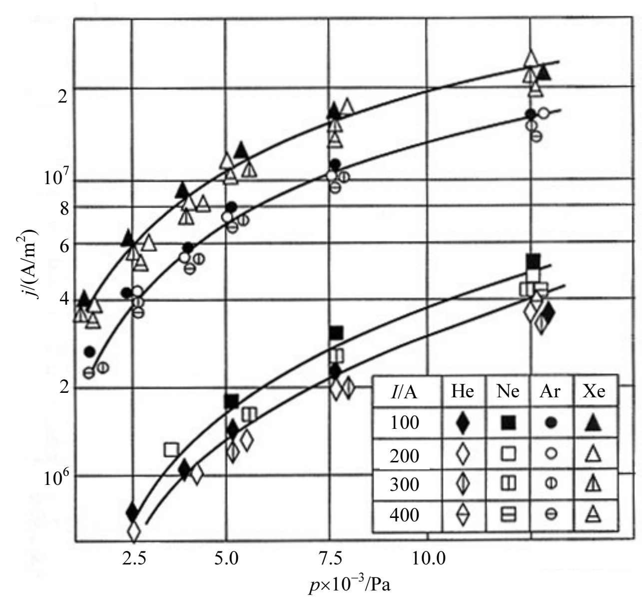


图 6-4　电流密度与放电室气体压强的关系[42]

第二个基本上确定了热和温度的工况重要参数是临近电极的位降 U_k，实验证明改变处在 1V 至几十伏范围[1~3, 42, 44]，而且取决于进行实验的条件和电流的大小(图 6-5)。

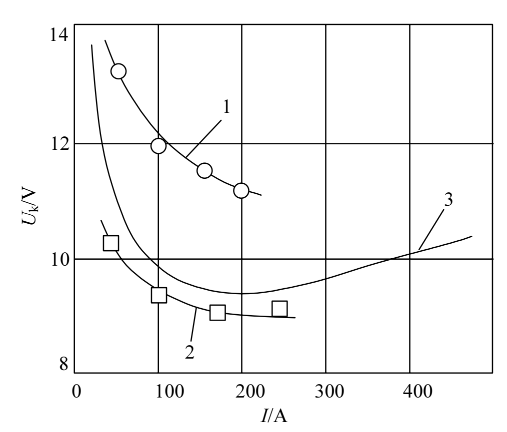


图 6-5　近电极的电位降 U_k 与电弧电流的关系

1，2. 文献[42]；3. 文献[44]

近阴极的电位降与电流密度是一个重要的指标，根据该指标可以得出描绘近电极过程是否正确的结论。为此，我们写出了电极上能量平衡方程，以后用它就

可以解 U_k。如果由解近电极电位降的方程得到的数值接近于所测量的 U_k 值的话，理论上就可以认为是正确的[1]。由上面的分析可以得出结论：最合适的办法是要在金属与等离子体的边界上提出一个发射现象的理论模型，它是在惰性气体环境中热发射阴极，这种办法的特点是它不同于阴极斑点，它所得到的可靠的实验数据，表明电流密度取决于电极温度、在放电室中的气体成分和压力，而金属-等离子体接触的电子有效逸出功取决于电极温度，近电极的电位降取决于弧流[14,20,31,42,44]。这些实验数据的总和可以作为检查理论是否可用的标准。任何一种假设和理论想完全描绘近电极的过程，判断标准是：是否在定性、定量上和实验数据的总和相一致。可以这样假设，无论是在热发射阴极还是阴极斑点上，电子发射的规律应该具有同样的性质。这个结论是基于一个很简单的想法，就是在金属与惰性气体等离子体接触之间不应有任何原则上的差别。一方面，与等离子体一起熔解的金属形成了蒸发离解的金属电离原子。另外一方面，由金属离化原子形成的等离子体按照原则实际上和惰性气体原子一样，即是由金属向等离子体发射的电子不应该具有不同的性质(热电子的、自动电子的、热自动电子的)，它取决于金属-等离子体接触的种类、成分、温度。所以这个时候理论可用性的补充标准是能解释在阴极斑点上的电流密度。

6.2　由金属向等离子体发射的电子、平衡的发射电流密度与电子的逸出功

上面所推荐的在电弧放电的阴极上电子发射的理论模型，是基于热力学的平衡系统，该系统是由两种介质组成的，一个是加热金属，一个是惰性气体等离子体。这个体系的平衡是建立在与金属-等离子体之间的电子离子交换。同时，最终在电极上的电流密度等于零，而电子的浓度(由阴极发射出来的) n_e^k 等于由等离子体到金属表面的电子浓度 n_e^m，满足这个条件就可以保证相应的接触电位差(或者悬浮电位 V_f)，它的建立是根据等离子体带电粒子的极向扩散。它的表达式写成

$$n_e^k = n_e^m = n_e \exp\left(-\frac{eV_f}{kT_e}\right) \tag{6-2}$$

式中，n_e 为没有扰动的等离子体的电子密度。

因为电子从阴极的发射过程非常类似于加热材料表面的离子蒸发过程，所以为了找到由金属发射的电子电流密度可利用文献[42]推荐的林格公式。

$$\dot{m}=\frac{P}{\sqrt{\dfrac{2\pi R_{\Gamma}T}{M}}} \tag{6-3}$$

式中，$\dot{m}$ 为电子的蒸发速度；P 为电子的饱和蒸气压；R_{Γ}、M 为气体常数和蒸汽的分子质量。我们现在把式(6-3)变换一下，把式(6-3)中金属表面的离子密度乘以电子电荷，那么我们可以得到一个公式，这个公式是阴极发射的电子流密度公式

$$j_{\mathrm{e}}^{\mathrm{em}}=\frac{1}{4}en_{\mathrm{e}}^{\mathrm{k}}\sqrt{\frac{8kT_{\mathrm{k}}}{\pi m}}=\frac{1}{4}en_{\mathrm{e}}^{\mathrm{k}}\overline{v}_{\mathrm{e}T}^{\mathrm{k}} \tag{6-4}$$

式中，$n_{\mathrm{e}}^{\mathrm{k}}$，$m$ 为电子蒸发的平衡浓度、电子质量；T_{k} 为阴极表面的温度；$\overline{v}_{\mathrm{e}T}^{\mathrm{k}}$ 为电子的平均热运动速度。结合到式(6-2)，就得到

$$j_{\mathrm{e}}^{\mathrm{em}}=\frac{1}{4}en_{\mathrm{e}}\sqrt{\frac{8kT_{\mathrm{k}}}{\pi m}}\exp\left(-\frac{eV_{\mathrm{f}}}{kT_{\mathrm{e}}}\right) \tag{6-5}$$

在表达式里，不确定量是接触电位差，或有一个展开的指数，为了找到这个指数，我们要把电流平衡方程提出来。这时金属表面最后的电流密度为零。

$$j_{\mathrm{e}}^{\mathrm{em}}+j_{\mathrm{i}T}-j_{\mathrm{e}T}^{\mathrm{feedback}}=0 \tag{6-6}$$

式中，$j_{\mathrm{e}}^{\mathrm{em}}$ 为电子发射电流密度，由式(6-5)确定；$j_{\mathrm{i}T}=\frac{1}{4}en_{\mathrm{i}}\sqrt{\frac{8kT_{\mathrm{i}}}{\pi M}}$，$j_{\mathrm{e}T}^{\mathrm{feedback}}=\frac{1}{4}en_{\mathrm{e}}\sqrt{\frac{8kT_{\mathrm{e}}}{\pi m}}\exp\left(-\frac{eV_{\mathrm{f}}}{kT_{\mathrm{e}}}\right)$为等离子体到金属的离子、电子热运动流的电流密度。$n_{\mathrm{i}},n_{\mathrm{e}},T_{\mathrm{i}},T_{\mathrm{e}}$ 为离子密度，电子密度，离子温度，电子温度；M 为离子质量。我们如何理解未扰动的等离子体呢，其实他们就是处在悬浮电位区域以外的等离子体，或者是近阴极的电位降。这样就等于假设，形成接触电位差的近阴极层的厚度比带电粒子自由程小很多。把式(6-6)代入相应表达电流密度的公式中，就得到下面方程：

$$\frac{1}{4}en_{\mathrm{e}}\left[\left(\frac{8kT_{\mathrm{k}}}{\pi m}\right)^{1/2}-\left(\frac{8kT_{\mathrm{e}}}{\pi m}\right)^{1/2}\right]\exp\left(-\frac{eV_{\mathrm{f}}}{kT_{\mathrm{e}}}\right)+\frac{1}{4}en_{\mathrm{i}}\left(\frac{8kT_{\mathrm{i}}}{\pi m}\right)^{1/2}=0 \tag{6-7}$$

解式(6-7)中的指数项，把得到的关系代入到式(6-5)，就得到表达由金属向等离子体发射的电子流密度。

$$j_{\mathrm{e}}^{\mathrm{em}}=\frac{1}{4}en_{\mathrm{i}}\sqrt{\frac{8kT_{\mathrm{k}}}{\pi m}}\Bigg/\left(1-\sqrt{\frac{T_{\mathrm{k}}}{T_{\mathrm{e}}}}\right) \tag{6-8}$$

式(6-8)与式(6-1)理查森-杜什曼公式有原则上的不同。式(6-8)得到的电子发射流密度不仅取决于阴极温度，而且与未扰动等离子体的其他参数也有关系。由此，金属-等离子体接触的有效逸出功是与这些参数有关的。对于金属-等离子体接触的电子有效逸出功，把式(6-1)与式(6-8)同等看待，就可以得到相对于 $e\varphi_{\text{э}}$ 的方程式：

$$e\varphi_{\text{э}}=kT_{\mathrm{k}}\ln\left[2\left(\frac{2\pi mkT_{\mathrm{k}}}{h^2}\right)^{3/2}\sqrt{\frac{M}{m}}\left(1-\sqrt{\frac{T_{\mathrm{k}}}{T_{\mathrm{e}}}}\right)\Bigg/n_{\mathrm{i}}\right] \tag{6-9}$$

在公式的数据中，等离子体特性如压力、气体种类、温度是以隐函数的形式进入，它们是通过带电粒子的浓度和离子的质量得以表示。为了得到发射电流密度和逸出功对这些参数的显函数，我们引用了沙哈方程——式(6-8)、式(6-9)，最后的表达式对发射的电流密度和电位的表达式相应于金属-等离子体接触的逸出功，其形式是

$$j_{\mathrm{e}}^{\mathrm{em}}=J\frac{T_{\mathrm{k}}^{1/2}T_{\mathrm{e}}^{1/4}}{1-\sqrt{T_{\mathrm{k}}/T_{\mathrm{e}}}}\exp\left(-\frac{eU_{\mathrm{i}}}{2kT_{\mathrm{e}}}\right) \tag{6-10}$$

$$\varphi_{\text{э}}=\frac{T_{\mathrm{k}}}{T_{\mathrm{e}}}\left\{\frac{U_{\mathrm{i}}}{2}+\frac{kT_{\mathrm{e}}}{e}\ln\left[\left(\frac{T_{\mathrm{k}}^{6}}{T_{\mathrm{e}}}\right)^{1/4}\left(1-\sqrt{\frac{T_{\mathrm{k}}}{T_{\mathrm{e}}}}\right)\varPhi\right]\right\} \tag{6-11}$$

式中，$J=4.431\times10^{-9}\left(\dfrac{Pg_{\mathrm{i}}}{M_{\mathrm{i}}g_{\mathrm{s}}}\right)^{1/2}\Bigg/\mathrm{A}/(\mathrm{m}^2\cdot K^{3/4});\varPhi=2.703\times10^{14}\left(\dfrac{M_{\mathrm{i}}g_{\mathrm{a}}}{Pg_{\mathrm{i}}}\right)^{1/2}$，$K^{-5/4}$；$U_{\mathrm{i}}$ 为形成等离子体的原子电离电位；M 为离子质量；P 为压力；g_{a}，g_{i} 为相应原子的静止质量和气体离子的静止质量。

由式(6-11)可以看出，由金属向等离子体的电子有效逸出功是线性地随着电极温度的增加而增加。这是和文献[20]、[41]的数据是一致的。同时这种线性一致的关系一直保持到 $T_{\mathrm{k}}=0.9T_{\mathrm{e}}$。

6.3　在阴极上的最终电流密度

上面讨论的现象是发生在经过金属-等离子体边界的电流，而且是处在热力学平衡的状态，也就是最终在电极上的电流为零。

现在我们来研究另外一种情况，当金属与等离子体接触时有一个外加电场加上去，它的方向与作用于电位差接触的 V_f 的方向一致。这就会增加金属-等离子体边界上的位垒，即增加一个数量 U'，而且以指数地降低由等离子体向电极反向电子的电流密度。反流的电子密度就像估计所表明的，当 $U' \geqslant 0.5V_f$ 时，式(6-6)中的第三项可以忽略。此时对于在阴极上最终的电流密度就可以表示为

$$j_k = j_e^{em} + j_{iT} = \frac{1}{4} e n_i \frac{\sqrt{\dfrac{8kT_i}{\pi M}}}{1 - \sqrt{T_k / T_e}} = \frac{j_{iT}}{1 - \sqrt{T_k / T_e}} \tag{6-12}$$

把式(6-12)代入沙哈方程，我们就得到了阴极放电的电流表达式，这个公式与式(6-10)很接近。

$$j_k = J \frac{T_e^{3/4}}{1 - \sqrt{T_k / T_e}} \exp\left(-\frac{eU_i}{2kT_e} \right) \tag{6-13}$$

由式(6-12)很容易得到一个电极功的重要参数，即离子电流份额

$$S_i = \frac{j_{iT}}{j_k} = 1 - \sqrt{\frac{T_k}{T_e}} \tag{6-14}$$

为了校正比较上述得到的公式，对阴极上的电流密度和在金属-等离子体接触的电子有效逸出功以及实验数据比较，就必须考虑下面的情况：实际上在所有的实验里都存在这种依存关系 $j = f(T)$，都没有进行对等离子体参数的测量，尽管这也可以由上述公式看出，但是对于进行这个过程的等离子体参数值必须进行比较。应当指出的是，在实验里阴极的温度一般随电弧电流改变而改变，例如在文献[20]中随着电弧电流的增加，阴极温度线性增加。关于这种温度随着电弧电流改变的性质为文献[42]中提出的数据证明，在随着电弧电流的增加，等离子体的温度按照接近于对数的形式而增加[3]。因此，由于完全缺乏对等离子体特性的实验数据，所以计算按式(6-11)、式(6-13)进行，是在不同的等离子体温度下得到的。

利用文献[20]中的数据，可以得到氩气等离子体的温度按质量平均的近似值。估计表明，这些温度的数值处在 7000~8500K 范围内，取决于电弧电流。在图 6-6 中，引出了计算电流密度的结果，它也是在这个温度范围内完成的，可以证明实验数据与计算结果一致[20]。

在理论与实验数据很好的一致就保证了等离子体温度在 7470~8400K 范围内变化，由式(6-13)可以看到，在阴极上的电流密度与形成等离子体的气体压力和种类有关。极端地说，是定性地和实验数据完全一致，实验数据见文献[31]、[42]。

但很遗憾地指出，现在来说，准确定量的理论与实验的比较是不可能的，因为在所有的工作中，研究实验阴极的数据不够。例如，根据式(6-13)，随着电流密度、压力的增加，应该是按照压力的 1/2 次方增加。但是，图 6-4 没有相应的数据。这里所测量的电流密度增加比 1/2 次方快一些，这个差别和等离子体温度随着压力的增加而改变有关。

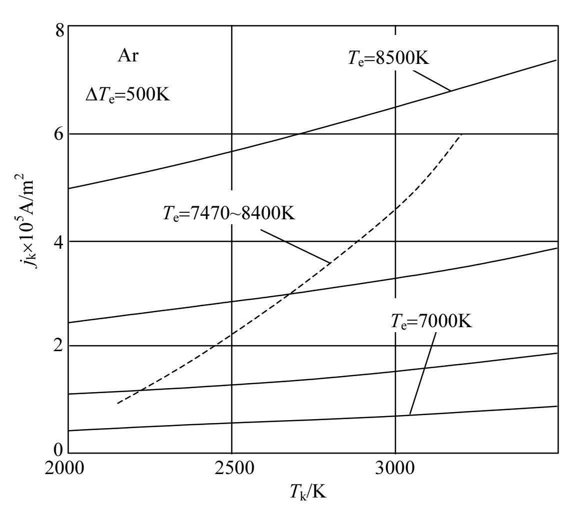


图 6-6　在阴极上的电流密度与等离子体电子温度的关系($P=10^5$Pa)

虚线. 实验数据；实线. 计算数据

在得到的表达式中，有 $j_e^{em}, j_k, \varphi_э, S_i$ 。应该注意的是：当阴极表面温度接近于近阴极等离子体未扰动的电子气体温度时，即 T_k 与 T_e 之比接近于 1 时，在阴极上的电流密度趋于无穷，而对于离子流来说，则趋于零。而分析阴极过程的实验数据表明，这种情况只可能在电弧放电的阴极斑点上发生。因为在这种特殊的条件下，发生强烈的蒸发，而且后续的金属电极的原子电离很强，这样才有可能达到电极的金属表面的熔液温度，或者更准确地说，是和等离子体电子气体的熔化温度一致。但是，根据在阴极斑点上测量的电流密度的数据表明，它的数值非常大，同样应当指出，电极斑的寿命也是有限的，至于说到离子流在阴极斑上的份额，在文献中关于这么重要的一个参数的数据非常少，这些少量数据可以在文献[45]、[46]中见到，离子电流的份额在阴极斑上是非常少的，只有 10^{-2} 的量级。

另外的事实是，在阴极斑上的电流密度以及它们的寿命都具有有限的数值。但是可以假设近阴极区域内，存在一些机制，这些机制是阻止 j_k 超出一定数值的，也即是由于这种机制作用的结果，电流密度应该达到一个最大值然后在 $T_k/T_e=0$ 时急剧下降到零。这种机制可以是一种限制，或者是发射电子的电流中断，这是

由于在阴极前的电场 E_k 是按照马洛卡公式所描述的[42]，降为很小或者等于零：

$$E_k^2 = \frac{4}{\varepsilon_0}\left(j_{iT}\sqrt{\frac{M}{2e}} - j_e^{em}\sqrt{\frac{m}{2e}} \right)\sqrt{U_k} = 0 \tag{6-15}$$

式中，U_k 为近电极的电位降。

因此，在电极斑上电弧熄灭的充分条件是电场强度在阴极前等于零。这个条件可以实现，如果式(6-15)中的括弧项等于零，即

$$j_{iT}\sqrt{\frac{M}{2e}} - j_e^{em}\sqrt{\frac{m}{2e}} = 0 \tag{6-16}$$

由式(6-16)我们就展开了电流密度的表达式，得到了确定阴极温度与等离子体电子温度之比的最大值，在这个比值下阴极斑上的放电就停止了。

$$\left(\sqrt{\frac{T_k}{T_e}} \right)_{max} = \frac{1}{1+\sqrt{m/M}} \tag{6-17}$$

在满足这个公式时，电子的逸出功 $e\varphi_э$ 达到最大值，然后达到某一个极限的数量，这个极限数量可由式(6-11)算出。

把式(6-17)代入式(6-13)、式(6-14)，就得到了最大电流密度的表达式

$$j_{k,max} = \frac{1}{4} e n_i \sqrt{\frac{8kT_i}{\pi M}} \left(1+\sqrt{\frac{M}{m}} \right) \tag{6-18}$$

同时也得到了电极斑在熄灭时离子流的最小份额

$$S_{i,min} = \frac{1}{1+\sqrt{M/m}} \tag{6-19}$$

如果把式(6-18)中的 1 省略掉，我们就可以改写成下面的形式(在这里假设等离子体是准中性状态，而且是等温的，也即 $n_i = n_e, T_i = T_e$)：

$$j_{k,max} \approx \frac{1}{4} e n_e \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m}} = \frac{1}{4} e n_e \bar{v}_{eT} \tag{6-20}$$

显而易见，在阴极斑上的电流密度在极限的工况下，实际上等于未扰动等离子体的电子热混沌的电流密度。因为等离子体靠近阴极斑时，基本上由电极材料的电离原子组成。而带电粒子的浓度可以达到 $n_e = 10^{25} \sim 10^{26}\,\mathrm{m}^{-3}$ 的量级[5, 7, 13]，

根据式(6-20)的计算值 j_k 在这种等离子体参数情况下，是和实验中测量的阴极斑上的电流密度数据符合的($\geqslant 10^{12}\,A/m^2$)。根据式(6-19)算出的在电极斑熄灭时对不同金属材料的最小离子份额，其浓度范围是$1\times10^{-2}\sim1.5\times10^{-3}\,A/m^2$，这时测量值 S_i 是在 10^{-2} 量级[45, 46]，这也可以证明理论与实验很好的符合。

6.4　在热发射阴极上的能量平衡、近阴极的电位降

在电弧放电的阴极工作特性中，和电流密度一样还有一个很重要的特性，就是整个阴极热流密度，它是进入阴极(支撑斑)活性表面的部分，而且是由等离子体中的电子组成，它的作用在于维持电极的温度在一个水平，同时这个水平能够保证阴极与等离子体之间电流的连续性。

在电弧放电等离子体这一方面，不论是从了解邻近电极的过程，还是从了解电极材料的腐蚀机制方面说，经过支撑斑到电极本身，这个过程的传热研究具有很重要的意义。很遗憾，近电极实验与理论的现状不能很准确地进行电流与热交换在阴极上的平衡关系研究。

很显然，这个近电极过程问题的研究状态在某种程度上是由于他们进行实验的条件有差别，所以阴极工作特性的结果很分散。应该指出，这些理论研究是利用描述近阴极过程中的方程组进行的，这里不清楚的参数，几乎决定了阴极工作特性，如材料电子发射的电流密度 j_{ek}^{em}、从等离子体出来的离子流 j_{ik}、总的电流密度 j_k、在阴极上的热流密度 Q_k、斑的半径、阴极前的电场强度 E_k、近阴极的电位 U_k、考虑了斯托克斯效应θ的金属电子逸出功、在斑点下的阴极温度 T_k。而已知的数据仅仅有：电弧电流 I_k、电极材料和几何形状、等离子体气体的压力和种类、电子的逸出功 $e\varphi_э$[42, 47]。从我们的观点来看，不可能得到可信的数据，原因如下：

(1) 对由阴极向弧等离子体发射电子的机制的了解不够完全，最明显的例子是在热发射阴极上的“反常”发射[14, 15, 31~40]；

(2) 存在着这样一种不确定性，在解方程组时带着很多不清楚的常数选择，在方程中又有一些不确定参数的任意选择，这些都导致了在阴极上的任何的电流与能量的平衡。

所得到的公式与表达式是为了计算电流密度、离子流份额、电子的逸出功，进而由它们进行电极工作的热和温度工况研究，这仅仅是在定性的水平上，因为在这里面有很多未知的量，就导致了一个极小值。起始的和已知的数据仅仅是从实验中得到的一些参数，这些参数是等离子体中带电粒子的温度与浓度、靠近阴极表面的正弧柱中的阴极温度与电弧电流。

作为例子，我们可以讨论最普遍的一个在阴极上的能量平衡方程。这时候，由等离子体进入阴极表面的热流包括了冷却液体的热导(粒子能量的同化系数等于 1[42])：

$$\frac{\lambda}{\delta}(T_k - T_*) = j_k\left[S_i(U_k + U_i - \varphi_э) - (1 - S_i)\left(\varphi_э + \frac{2kT_k}{e}\right)\right] \tag{6-21}$$

式中，$\lambda, T_k, T_*, \delta$ 分别是电极材料的热导系数、阴极表面的温度、冷却液体的温度、电极的厚度；j_k, S_i 分别为总电流密度、离子流在阴极上的份额；U_k 为近阴极的电位降；U_i 为气体原子的电离电位；$\varphi_э$ 为逸出功的电位，相应于由金属到等离子体的逸出功。

式(6-21)的解相应于阴极曲线交叉的就是工作点

$$q_{OTB}(T_k) = \frac{\lambda}{\delta}(T_k - T_*)$$

和

$$q(T_k) = j_k\left[S_i(U_k + U_i - \varphi_э) - (1 - S_i)\left(\varphi_э + \frac{2kT_k}{e}\right)\right]$$

坐标 q - T_k 系统(图 6-7)，是对钨阴极、厚度为 10^{-2}m、氩气等离子体、大气压进行计算。从图 6-7 中可以看到，当形成电弧电流时(或者等离子体温度)，阴极的工作温度(曲线 1 与曲线 2 的交叉点)取决于近阴极的位降的数值。

在式(6-21)中未知量是近电极的电位降 U_k。相对于 U_k 解这个方程就得到了近阴极的电位降表达式

$$U_k = U_э^i + \frac{\varphi_э + \dfrac{2kT_k}{e}}{S_i} - \left(U_i + \frac{2kT_k}{e}\right) \tag{6-22}$$

式中，$U_э^i = \dfrac{q_k}{j_{iT}} = \dfrac{\lambda}{j_{iT}}\dfrac{T_k - T_*}{\delta}$ 为等效热流的瓦数，相应于离子流密度。对于另外从阴极中吸热的机制，$U_э^i$ 也是一样的。同时径向的传热机制 $U_э^i = \varepsilon\sigma(T_k^4 - T_*^4)\big/ j_{iT}$，$\varepsilon$ 为辐射系数，σ 为玻尔兹曼常量。因此式(6-22)右边的项对等离子体温度具有确定的依存关系，所以就有可能计算得到近阴极的电位与电弧电流的依存关系。为了这个目的，我们利用了实验数据，得到了阴极温度与等离子体的温度对弧流的关系[3,42]。应当指出的是，尽管实验条件不一样，但阴极温度基本上是线性增加

的，而等离子体温度按照对数增加。

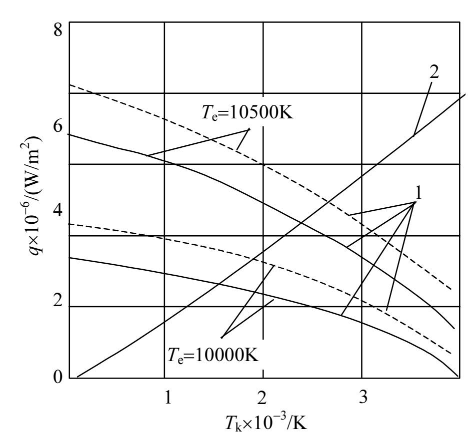


图 6-7　热流密度与阴极温度的关系

1. 由等离子体向阴极的热流密度 q；2. 由阴极出来的热流密度 q_{OTB}；实线 U_k=10V；虚线 U_k=15V

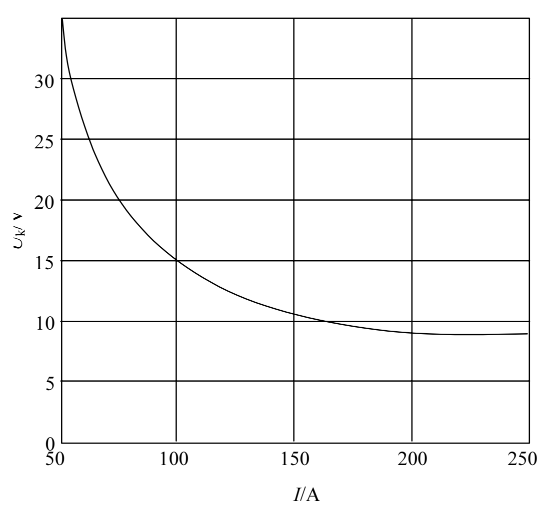


图 6-8　计算的近阴极位降与电流的关系

阴极温度($T_k=1750+5I; T_e=5360+2140\lg I$)

这就得到了阴极的温度与弧流的线性关系 $T_k=a+bI$ ，等离子体的温度的对数关系 $T_e=c+d\cdot\lg I$ ，所以可以进行 $U_k=f(I)$ 的计算，这是在大气压下的氩等离子体。计算的结果在图 6-8 中表明，可以清楚地看到，U_k 与 I 的改变，在定性上和实验数据完全一致，这个数据在图 6-5 中列出。为了得到理论和实验在定量上的一致，还需要可靠的实验数据，而这些数据能表征实验条件的特性。

结　论

由金属向等离子体电子发射的理论模型已经提出，而且已经得到一些在电弧放电阴极的基本特性公式，如最终的电流密度、在阴极上的离子流份额、在阴极与等离子体接触间的电子逸出功，等等。

同时还得到合适的公式来表征 j_e^{em}、j_k、S_i、$e\varphi_э$，阴极的温度以及等离子体的一些重要参数：等离子体的温度、种类、气体压力、带电粒子的密度。同时这些参数与在阴极上的电流密度具有比较弱的依存关系，在等离子体温度保持不变时，逸出功随着电极温度增加而线性增加，这和实验数据有很好的符合。这样，离子流的份额仅仅取决于阴极和等离子体电子气体之间的关系。

还得出了最大电流密度与最小离子份额在阴极斑上的表达式。这里，计算与实验数据比较吻合。

利用这些公式进行分析，我们可以得到阴极上的能量平衡方程式，提出一个近电极的电位降的表达式。由此可得出电位降的数值强烈取决于电极表面的换热机制，等离子体和电极的温度。所计算的近阴极电位与电弧电流的依存关系不仅在定性上与实验相符合，而且在定量上也符合得很好。

第 7 章　水蒸气等离子体的电弧产生

在一些生产工艺的过程中，如获得聚合物、处理有害废物、能源以及固体燃料的汽化过程等，水蒸气等离子体是最理想的工作介质[1]。另外，由于水蒸气具有很好且不可替代的性质，如高焓值、强氧化-还原能力、生态效应好以及资源丰富等，水蒸气等离子体在各种工艺过程中的前景非常广阔，如机械制造、矿业生产等。所以，设计与研发水蒸气等离子体电弧发生器是有现实意义的。

7.1　水蒸气等离子体的“奇特性”

水作为形成等离子体的介质有特别的地位，因为这种物质在自然界广泛存在，并起着巨大的作用，它能保证各种化学反应和物理过程得以实现。我们一定记得，在温度接近 4℃时，水的密度会“异常”地改变，因此，在冬天水塘可以不冰冻到底，这样生物才得以生存下来。

水具有“异常”高的热容量，使得它成为在取暖系统中高效的携热剂，同时在冷却系统中也是有效的冷却剂。水的这个性质在水蒸气等离子体中也存在，比如它的焓值[2]差不多比空气、氮气和氧气以及其他气体的等离子体的焓值高出一个量级，仅次于氢气(图 7-1)。

在文献中缺乏一些水蒸气等离子体的输运性质的原始数据，如热导、黏性，但可以借助于已有的气体混合物的理论公式计算[3, 4]

$$\lambda_{cv} \cong \frac{\lambda_1}{1+(x_2/x_1)} + \frac{\lambda_2}{1+(x_1/x_2)}$$

$$\mu_{cm} \cong \frac{\mu_1}{1+(x_2/x_1)} + \frac{\mu_2}{1+(x_1/x_2)}$$

式中，x_i 为混合物中第 i 种成分的摩尔数。既然水蒸气等离子体是氢气等离子体和氧气等离子体按一定比例的混合物，一般来说：$x_1:x_2=2:1$[2]，则水蒸气等离子体在 8×10^3~10^4K 的温度范围内时，我们可以采取以下的公式形式

$$\lambda_{\mathrm{wvp}} \cong \frac{2}{3}\lambda_{\mathrm{H}} + \frac{1}{3}\lambda_{\mathrm{O}}；\quad \mu_{\mathrm{wvp}} \cong \frac{2}{3}\mu_{\mathrm{H}} + \frac{1}{3}\mu_{\mathrm{O}}$$

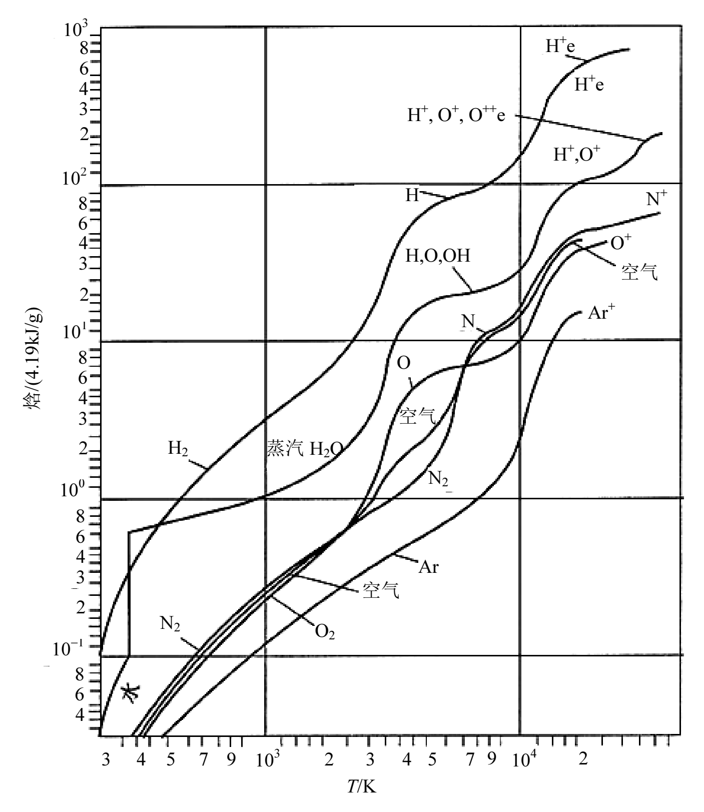


图 7-1　不同介质等离子体的焓值与温度的关系

由此可以得出，这种水蒸气等离子体的性质更接近氢气等离子体的性质，因为混合物中氢更多一些。其中，水蒸气等离子体的热导比较高，而黏性比其他形式的等离子体低。由于这个原因，电弧燃烧的旋涡流中，水蒸气等离子体的弧柱就有很强的外部冷却。正如在纯氢等离子体当中一样，要比其他气体介质的等离子体强得多，这和水蒸气等离子体的大比热容量结合在一起，就导致了两种结果：①在弧柱里有很大的电场强度；②水蒸气等离子体在同样的弧柱中有更大的焓值。

应当特别指出在水蒸气旋涡等离子体发生器中，在实验台架中没有有害的氧化氮，这是在空气等离子体发生器中做不到的[5]。很显然，这个事实可用下面原因解释：由于缺乏一个边界层——由水蒸气等离子体和包围它的氧、氮自由离子原子组成，可以假设水蒸气等离子体的火炬从外面被水蒸气层包围，这水蒸气是由中央高温区出来的氢、氧原子的复合形成的。水蒸气等离子体的射流看起来像是一个内部的水蒸气衬套和外鞘，在这里没有发现由氧化物空气的分子氮蒸气。水蒸气等离子体射流的这个性质使得它在一系列的工艺过程中有可能得到应用，例如切割金属、粉碎矿石、陶瓷材料的表面加工等。

由于水和水蒸气具有很高的比热，水形成水蒸气时的潜热，提高水蒸气等离子体旋涡发生器的工作有效性。

由图 7-2 就可以得出一个计算公式

$$Q=(T_{\mathrm{k}}-T_{\mathrm{O}})C_{\mathrm{B}}+r+(T-T_{\mathrm{k}})C_{\mathrm{n}}$$

它表明比热耗：在提高 1kg 水单位比能耗，取决于干燥过热的蒸气温度 T_{O}。这个压力范围在 10^5~10^6Pa，误差为 2%，可以认为这个公式与压力无关。这时，热焓值是 3kJ/g。所以带着这种特殊热物理性质，可以用它冷却电弧室的壁和等离子体发生器的电极。在蒸发气体的工作过程中，就会得到水蒸气，然后把它作为等离子体发生器的工作物质，这样就可以不需要外部的蒸汽发生器以及外部的冷却系统。这样就成了一个新型的等离子体发生器——自动等离子体发生器[6]。

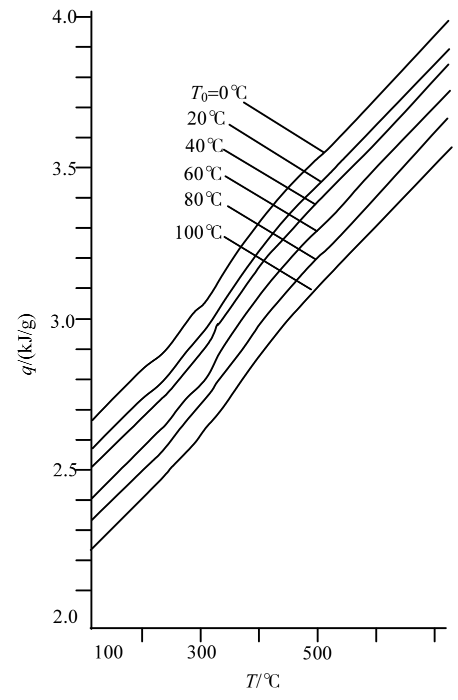


图 7-2　干燥的过热蒸汽的比能耗与蒸汽起始温度的关系(压力是 10^5Pa)

水蒸气等离子体还妙在化学反应中仅仅是由氢和氧作为活性物质，这里不存在氮气和空气等离子体(它们的份额大都在 78%)，在很多情况下，这个氮元素是惰性的、有害的，而且可以生成有毒氧化氮混合物 NO_x。

7.2　水蒸气等离子体电弧发生器的主要系统方案分析

现在的电弧发生器是产生稳态高温等离子体流最有效的装置[7]。对它的基本要求是工作的可靠性和稳定性。所以设计等离子体发生器时，首要的任务是确定在电弧室内电弧的空间稳定性。

现有的水蒸气等离子体电弧发生器按电弧柱的空间稳定方式来分类，可以分成以下 6 种(图 7-3)。在水蒸气稳定的电弧发生器中，电弧的燃烧是在一个水管当中，水管直径与电弧柱的直径大体相当[8]。电弧放电柱的外围是一个冷却的管子，在冷却电弧柱外周的同时，这管子不让电弧向有径向走动，而且始终维持在轴心，同时它也稳定了放电在空间的位置，同时部分水是在管子的内表面蒸发形成了水蒸气等离子体。水管的形成，要么是水从切向进入圆柱形弧室(图 7-3(a))，要么是由放电室外壳的机械转动(图 7-3(b))[9]，从外面提供一定数量的水到放电室中。水主要是靠旋转的离心力进入，所以就形成了一个一定厚度的水层，保护了室壁不致过热，同时提供了工作物质——水蒸气，剩余的水可以流入一个开式托盘，收集以后形成循环回路。

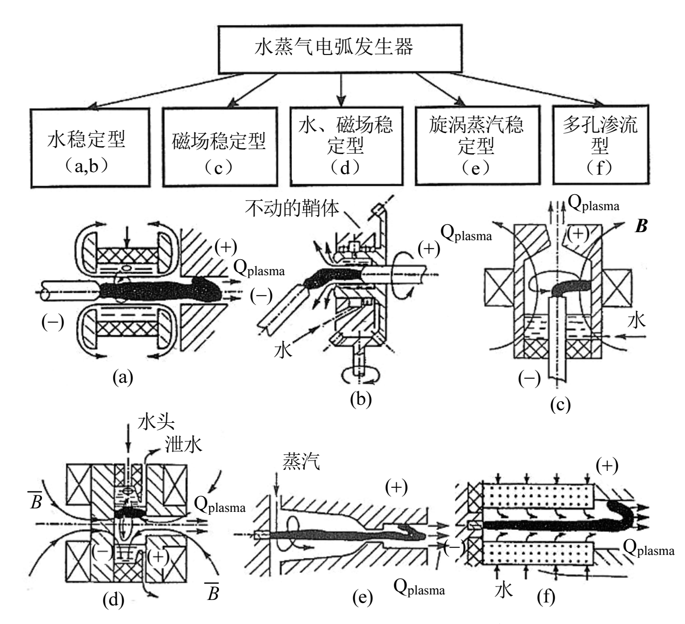


图 7-3　根据不同稳定电弧的方式对水蒸气等离子体电弧发生器的分类

如果水管的直径大大超过电弧柱直径，那么仅仅一个水稳定柱就不够了，必须增补磁场，这径向磁场的径向分量使得电弧旋转，并不断压缩电弧到水管的内

表面[10]。在有磁场稳定的电弧发生器中[11]，电弧是在外磁场作用下旋转，这外磁场由专门的螺管线圈形成，这个磁场使得电弧按既定的轨道运动，使之空间稳定(图 7-3(c)、(d))。这个电弧室下面充满了水，而且它的表面很光洁，所以它可以由于电弧的热作用而蒸发，形成的蒸汽就可以通过旋转的电弧放电，然后变成蒸汽等离子体，并通过喷管而向外流出。

上面所探讨的电弧发生器，工作物质都是水。在电弧室整个体积中，同时产生蒸汽和等离子体，所以这样一种物质不同相位的混合，存在着互相转化，这就导致爆炸蒸发过程，电极的腐蚀也就随之而来。在这种等离子体发生器中，这种高腐蚀程度达到 10^{-5}~10^{-4}g / kcal，甚至更多，同时还有电极材料对等离子体的污染。

这种水蒸气稳定等离子体发生器的优点是，可以得到很高温度的等离子体(图 7-4)和弧的电场强度(图 7-5)，所以在格尔金那(Гердиена)等离子体发生器中，如果水管直径是 2.4mm 及通过 1450 A 电流，那么得到的等离子体是 55000 K 。而在气旋稳定电弧发生器中，这样的温度是不可能达到的。随着水管直径的减小，这种电弧的电场功率以及温度是上升的。

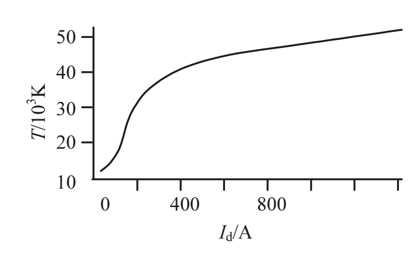


图 7-4　电弧的温度与水管里电流的关系

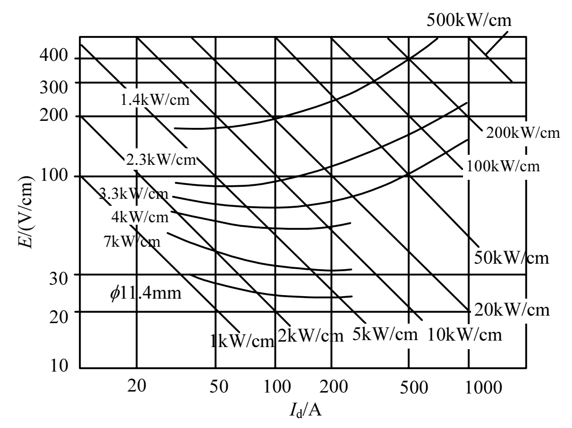


图 7-5　在不同的管道直径，管道弧的伏安特性曲线

水稳定电弧伏安特性曲线具有 U 形[9](图 7-5)。这个现象的物理解释如下：随着电流的增加，由于辐射、分子热导及对流换热，围绕电弧柱的冷蒸汽被加热，

开始了电离过程，同时电弧柱的截面也增加了，电弧放电的电阻和电压就下降了，电流达到某个数值时，这个水管就开始压缩电弧柱，所以它就不可以随着电流的增加而膨胀。所以放电的电流就集中在弧柱的中心部分，从而更加加热了弧柱，这就使得蒸汽热导达到一个温度饱和，同时电弧的电阻减小开始减慢，造成伏安特性的上升。

水稳定电弧等离子体发生器的缺点是：电极有很大腐蚀，达到 10^{-4}g/kcal，同时电极材料还可以污染等离子体。尽管有了这些缺点，水蒸气等离子体发生器还可以用来设计强光源，如格乐金那灯泡[8]，用于远程空间发动器实验中[12]；而且可以做燃烧耐热的涂层表面的设备，即克尤格(Кюглера)等离子体发生器[13]；也可以作为高温等离子体领域中物质的光谱研究设备。同时对某种特殊形式的等离子体发生器，它不可能在等离子体中添加溶于水的盐而形成水管，所以要求研究等离子体添加剂时，要么是用被冲压过的阴极，要么随着等离子体燃烧添加一些粉末[14]。

带有磁稳定和磁水稳定的等离子体发生器的效率相对不是很高(28%~55%)，而且带有足够高的电极腐蚀(3×10^{-6}~10^{-5}g/kcal)，而且这种水蒸气等离子体的平均质量温度是 2700~3500K，这种类型的研究性电弧室功率不超过 60kW。

对于这种水蒸气等离子体电弧发生器进一步发展的重要步骤是要如何去利用蒸汽旋涡对电弧柱起到稳定作用[15,16]，其目的是为了建立高效的蒸汽旋涡等离子体发生器。现在，气体旋转的等离子体发生器已经得到了广泛的应用，比如空气等离子体发生器，它们具有很高的性能指标，工作稳定，时间很长(几百小时)，功率水平也很广(从几百瓦到几千兆瓦)，效率η为 80%~90%。

但是把这种气体发生器改成简单的水蒸气等离子体发生器，却没有取得很好效果。因为水蒸气与其他气体的特性完全不同，而这不同的特性起了很大作用。例如，它对铜电极具有强腐蚀，当工作在蒸汽时，腐蚀比达到 10^{-4}g/kcal，所以它与空气相比有几个量级的差别，而这差别使等离子体发生器工作不稳定。

在这一节最后部分，我们要特别提到，蒸汽旋涡稳定性问题。在弧室里蒸汽旋涡的工作稳定性问题，特别是蒸汽旋涡等离子体发生器的结构特性问题都要给予很大的关注。当然，在设计这种蒸汽旋涡等离子体发生器时所用到的经验都是从气旋稳定弧等离子体发生器中得到的，所以这里出现两种类型的等离子体发生器，可以是孔壁，也可以是气旋。阴极是热发射和管式电极，后者取决于旋涡室的数量，它可以分成一、二、三级类型结构(图 7-3(e)、(f))。水蒸气的性质特点影响了蒸汽旋涡等离子体发生器的结构[17,18]。

7.3　水蒸气旋涡等离子体发生器的工作特性

由上述讨论过的各种水蒸气等离子体电弧发生器的各个系统，都带有蒸汽旋涡稳定电弧，因此这些在现在得到了最多的研究。因为与其他类型相比，它们具有很大的工作寿命，也有很高的效率，同时没有任何功率限制，而且产生水蒸气等离子体的体积也没有限制。要注意的是，第一批利用水蒸气作为工作物质、带旋涡稳定的等离子体发生器都表现得令人不满意。这可以用水蒸气的特性来解释：和其他气体一样，在正常条件下，水蒸气的性质可以用克拉彼隆-门德雷也夫(Клапейрон-Менделеев)理想气体的状态方程来描述，但水蒸气毕竟不是理想气体。

水蒸气在正常状态下，经常遇到相位的改变，蒸汽和液体的双向转变。因此，在这个等离子体发生器工作时，部分水蒸气会凝结，如果电弧室冷却剂的温度较低，就会出现凝结的水滴。这首先大大地削弱了轴向弧的稳定，其次导致了凝结产生“脉动”，出现无数的自身爆炸，这些都发生在等离子体发生器电弧室中。很显然，形成的凝结水滴在电弧的热场中运动，导致强烈的加热。由于在水滴当中，不存在沸腾中心，而且水在它们里面过热，相互牵扯，所以水实际上是趋向一个过热的热力学不稳定状态，最后在稳定的气态中产生爆炸，这些爆炸就会产生球形冲击波，尽管每次爆炸的功率都不大，但是它们综合起来就可以导致声波效应，从而引起电弧的不稳定，而且也会在电极上产生不期望的弧斑[19]，这就增加了腐蚀。很显然，这些在以前的工作中也普遍观察到过。水滴由于过热而形成的爆炸效应，叫水滴“射击”。水滴“射击”的斑点就像在一个植物油的平锅里发生的一样。因为油的沸点是 300℃，所以随着水滴的加热超过 100℃就过热，成了热力学不稳定状态，然后水滴就爆炸，最后就过渡成稳定的蒸汽状态。

类似的蒸发爆炸现象在文献[20]中报道，它是在直流电机里的蒸汽管中，被作为干燥过热的蒸汽供给蒸汽旋涡等离子体发生器使用的。在等离子体发生器进口处，蒸汽流量的波动会引起电弧的电流和电压波动。这一种等离子体定性或定量的不稳定特性，导致了它的温度、焓值、射流压力等的不稳定，这就是首批蒸汽等离子体发生器工作很好的原因。

研究在蒸汽管里的凝结水脉动，是在下述的物理模型的范围内进行的[20]。让我们看(图 7-6)管内的过程。管内有稳定的水流动，管壁不断地被焦耳热加热，这焦耳热是由里面电流通过而引起的。水沿管中流动的方向不断地加热，在某个截面上它的壁温达到了沸点，水就开始沸腾，再流动一段距离，水的沸腾就成了薄膜状，当中水的核心流就被蒸汽膜隔绝起来，但水核心不断地蒸发，就形成了蒸

汽在一个环形的缝隙中流动，这缝隙是在管壁与水核心流之间形成的，而在缝隙中速度超过了水核心的速度。在某些时候，蒸汽与水核心的摩擦力 F_1 大于表面张力 F_2，就产生了水流核心的头部脱离，进一步被隔绝的水核心流继续加热，而且也把热蒸汽带动向前，所以水在里面过热，而且形成热力学不稳定状态，由于爆炸继续成为蒸汽流量的脉动，这脉动是周期性重复的[20]，经过的时间为

$$\tau = 46\frac{d^{1.5}}{G_c^{0.72} \cdot q^{0.36}}$$

式中，d 为水管的内径(cm)；q 为热流密度(W/cm^2)；G_c 为水蒸气的流量(g/s)。

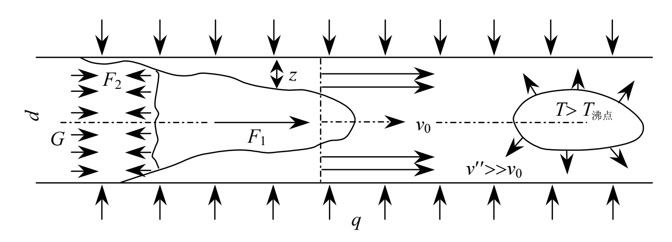


图 7-6　在蒸汽管中流动的脉动系统

现在回到蒸汽旋等离子体发生器，为了避免电弧室壁的凝结，我们可以预先加热一下，但是这会导致系统复杂化：首先，增加了电弧与壁起始段短路的可能性；再者如果壁的温度超过进口处蒸汽的温度，就会使等离子体发生器失掉蒸汽旋涡流的稳定性，而且更增加了电弧在起始段的短路，这种情况就导致了在电弧室的起始段，产生一种“损伤分流”现象。这时电弧会在电弧室起始段范围截短，很自然，这种等离子体发生器的参数，如电压、功率、寿命、焓值都要下降。所以本质上，上述的工作状态是事故状态，在通常的气体旋涡等离子体发生器中，这种状态没有发生过，因为电弧室的起始段总是冷的。

7.4　气旋等离子体发生器的稳定工作条件

气旋等离子体发生器的顺利工作仅仅是在维持一系列要求条件下进行的，这些条件是为了保持水蒸气作为等离子体工作介质的特殊性质。如果破坏了这些条件，就会出现对等离子体发生器有负面影响的脉动，一方面降低了它的寿命，另一方面也影响了它的工艺可能性。根据脉动的物理性质，我们把它分成三种类型[19]：①流量型，它的特点是由所提供蒸汽发生器的工作不稳定而造成的；②凝结型，它是由电弧室里的内冷却壁上蒸汽态工作物质的凝结所决定的；③在起始

段的大尺度电流的“损伤分流”弧，特点是提高了电弧室壁的温度，这是为了预先防止在等离子体发生器里蒸汽的凝结。这三种类型中，每一种脉动都会使等离子体发生器处在工作的“事故状态”，为了避免这些事故状态，使等离子体发生器工作稳定，必须保证三个基本条件：① 喇叭口，② 放电室的热壁，③ 压力缓冲器。

7.4.1　喇叭口条件

根据现有的概念，在气旋等离子体发生器中，大尺度电弧的分流仅仅产生在弧柱和边界层的热结合层，也就是在弧室的起始段 [21]，同时等离子体发生器的冷却工作气体的温度远低于 100℃，加入等离子体发生器以后就可以加热成为250~300℃的水蒸气，所以就存在一个电弧室的热壁条件，这时它的条件就大大地变化。现在对于我们提到的“短路”系统——弧柱-等离子体发生器的“室壁系统”，可以建立在一个起始段的范围内，同时这里所产生的电压大大地超过了起始段的电压，而且接近于在弧上的全部电压。所以要求现存的弧分流机制的概念进行一些补充。

现在，我们在某些近似的情况下来讨论弧柱-室壁系统。这个系统在某种程度上类似于前面所提到的圆柱冷凝器，冷凝器里在弧柱轴上稳定，而且弧柱和壁之间又建立了一个径向电场[22] (图 7-7)。

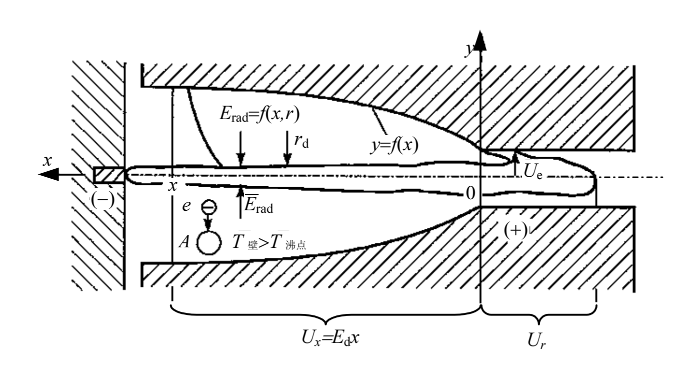


图 7-7　损伤分流过程的冷凝器模型

$$E_{\text{rad}}=\frac{U}{r\ln(R_{\text{壁}}/r_{\text{d}})}$$

式中，r_d 为弧柱半径；$R_{壁}$为室壁的半径；$U=U(x)=U_r+U_e+xE_d$ 为在弧部分上的电位降，U_r 位于截面 x 的左边；U_e 为在弧出口处靠近电极的电位降(图 7-7)；E_d 为在弧柱里的电场强度；r 为半径值。由这个公式可以清楚地知道，径向电场是

最小的，对于管道，它的截面是变化的，可以准确到$(U_r + U_e) \ll xE_d$，且由下式决定

$$E_{rad}(x, y) = \frac{x \cdot E_d}{y \ln(y / r_d)} \tag{7-1}$$

式中，$y(x)$为管道半径的当时值。式(7-1)表明，随着靠近进口段的边缘，电压随着x的增加而增加，但是与冷凝器不同。在冷凝器里，介质沿轴向的性质跟电位差是保持不变的，而这里有很大变化。如果在进口段蒸汽流的温度相对来说比较低(200~300℃)，随着运动的进行，在电弧的热场中，蒸汽是在逐渐加热，同时蒸汽也在升温，差不多一个量级。在此之前，蒸汽的中性分子开始，激活，直至电离。在强度为E_{rad}的径向电场的作用下，所具有的电子由于本身特性的存在，比如光电离化，这些电子得到了足够的能量使中性粒子受冲击波而电离，这冲击波是预先被弧的辐射激发起来的，这条件由以下公式写出[19]

$$eE_{rad} \cdot \lambda_e \geqslant eU_i \tag{7-2}$$

把式(7-1)代入式(7-2)，得到

$$\frac{xE_d}{y \ln(y / r_d)} \geqslant U_r \tag{7-3}$$

利用已知的关系

$$\lambda_e = \frac{4}{\pi d^2 \cdot n}, \quad n = \frac{pN_A}{RT} \tag{7-4}$$

然后把式(7-3)写成如下形式

$$y = xC_1 \frac{T}{\ln(y / r_d)} \tag{7-5}$$

式中，$C_1 = K \frac{4R}{\pi d^2 N_A} \cdot \frac{E_d}{U_i p}$，$K$>1 为弧与壁的间隙电场强度的安全系数；$T$为气体在管道壁的温度，我们可以把它等于$T_{ct}$；$d$为原子直径；$N_A$为阿伏伽德罗常数。对式(7-5)的$x$进行微分就可以得到一个表达放电室起始段喇叭口的正切角，而且是考虑了它的断面x坐标的：

$$\tan\alpha(x) \equiv \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x} = \frac{\ln\frac{y}{r_\mathrm{d}}\left(1+\frac{x}{T}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\right)+\frac{x}{r_\mathrm{d}}\frac{\mathrm{d}r_\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}}{\frac{\ln^2(y/r_\mathrm{d})}{C_1 T}+\frac{x}{y}} \tag{7-6}$$

由于式(7-2)条件比较难以满足，因为存在有最小的径向电场和在电弧室壁的温度 T，通过式(7-6)得到，如果 $\mathrm{d}r_\mathrm{d}/\mathrm{d}x<0$ ，在起始段的终结，$x=0$ 处，α 角该取最大值：

$$\alpha_{\max/x=0} = \arctan\frac{C_1 T_\mathrm{k}}{\ln(y_\mathrm{k}/r_\mathrm{d})} \tag{7-7}$$

式中，T_k 为电弧室在起始段终结的温度($T_\mathrm{k}\approx 373\mathrm{K}$)；y_k 为在起始段终结的电弧室半径，所以喇叭口的最小角度应该在 $x=1$ 时得到

$$\alpha_{\min} = \arctan\frac{\ln\frac{y_\mathrm{H}}{r_\mathrm{d}}\left(1+\frac{1}{T_\mathrm{H}}\frac{\mathrm{d}T_\mathrm{H}}{\mathrm{d}x}\right)-\frac{l}{r_\mathrm{d}}\left|\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}x}\right|}{\frac{\ln^2(y_\mathrm{H}/l)}{C_1 T_\mathrm{H}}+\frac{l}{y_\mathrm{H}}} \tag{7-8}$$

由式(7-7)、式(7-8)可以看到，随着接近于放电室的进口边缘，α 角是逐渐减少的。

根据式(7-6)，等电位管道应该是喇叭形，而且它的角度是逐步改变的。其实这样的管道制造起来很难，实际中是用两个线性的锥形段代替的。开始的一段是带着$\alpha_{\min}$的角度，中间一段是带着$\alpha_{\min}$，这种做法在蒸汽旋涡等离子体发生器中试用过。

把等离子体发生器的流道部分做成喇叭形还具有另外的一些好处。由文献[23]知道，随着喇叭角的增加可以增加轴心区域的径向压力梯度，这就改善了弧柱的轴稳定性，而且把在热发射凸台上时阴极斑固定下来，可以和圆柱管道上类似特性相比拟。

因此，这种喇叭形电弧室提高了电弧与壁之间的电场强度。在整个的开始段就可以消除“损伤分流”现象。根据条件式(7-2)中的 $E_\mathrm{rad}\approx\frac{U_\mathrm{d}}{d_\mathrm{H}/2}$ 。其中， d_H 为放电室起始段的直径，同时利用条件——式(7-4)，就可以得到一个起始段避免击穿的表达式

$$A\frac{U_\mathrm{d}T}{pd_\mathrm{H}} \leqslant U_\mathrm{i}$$

式中，$A=\dfrac{8R}{\pi d^2 N_A}$。

如果把上述表达式中 U_d 和 $p=$ 电弧室的常数对比，就可以得到电弧室热壁和冷壁的直径比，而这和文献[19]中的渐近表达式是一致的：$d_{热} \geqslant d_{冷}\dfrac{T_{热}}{T_{冷}}$ 。这里 $d_{冷}$ 的物理意义是和电弧室喇叭口末端的直径 d_k 一致，它的数值是由于不存在声速堵塞：$\lambda_k = 0.3 \sim 0.5$，λ_k 为速度系数；$T_{热}$，$T_{冷}$为电弧室壁在喇叭段开始和终结相应的热力学温度。更准确的 d_H 值可以由下面方程组得到

$$y_H \ln \frac{y_H}{r_d} = lC_1 T_H, \quad \pi {r_d}^2 \cdot j = I$$

式中，$y_H = d_H/2$；$T_H = T_{热}$；I 为弧电流；j 为弧电流密度。

7.4.2　热壁条件

按照热壁条件就能保证等离子体发生器的工作无凝结脉动，因为有了热壁条件，就没有蒸汽在等离子体发生器中凝结的理由。根据热壁条件所有的带有蒸汽表面的等离子体发生器结构，蒸汽供应的温度超过水的沸点，这电弧室的壁温应满足条件

$$T_n > T_{壁} > T_{沸点} \tag{7-9}$$

式中，T_n 为等离子体发生器进口的蒸汽温度。这个条件与冷却蒸汽气旋等离子体发生器的要求有矛盾，因为不满足不等式右边就会导致蒸汽流的水力学不稳定。因为比较热的蒸汽由器壁上到旋涡的中心，就会破坏边界层，降低了弧与壁之间的电场强度，导致起始段的“损伤分流”。

完成式(7-9)的左边是可能的，如果利用高温携热质来冷却放电室的壁，如液态金属、熔盐等。但是这就大大复杂了冷却系统及它的运行。因此，等离子体发生器部件的冷却还是用普通水，但冷却系统要非常认真地考虑。

7.4.3　缓冲条件

为了得到蒸汽旋涡等离子体发生器的稳定工作状态，供气于蒸汽发生器的流量的脉动不应该超过允许的水平。最简单有效的降低脉动的方法是缓冲法，蒸汽的脉冲流量不是马上进入等离子体发生器中，而是先进入一个有一定体积的缓冲容器，然后再送入等离子体发生器。这缓冲器的容积满足[19] $G_c\tau_0 \ll \rho V$，式中，G_c 为蒸汽的每秒质量流；τ_0 为脉动周期；ρ 为在缓冲器的蒸汽平均密度。缓冲体积越大，效果越好。缓冲工作是否有效是由进口、出口流量脉动幅度之比决定的，

我们也称之为缓冲次数，比如说，在缓冲进口脉动系数无量纲数 $b' = 0.8$ 。为了把它降低到 $b'' = 0.05$ ，我们就需要缓冲次数 $\gamma = 0.8 / 0.05 = 16$ 。

根据这个规律，很自然地假设由缓冲出来的蒸汽在进入缓冲时，移到一个相位角φ。文献[17]提到以下公式：

$$\tan\varphi = \frac{2\pi V}{\varepsilon\tau_0 S a_{\text{声速}}}$$

很显然，随着缓冲体积的增加和流量脉动频率的增加，相位角也应该增加，所以缓冲次数由 $\gamma \equiv b' / b'' = \cos\varphi + \sin\varphi \cdot \tan\varphi$ 。从这里得到

$$\lim \gamma j \Big|_{\varphi \to \pi/2} = \tan\varphi$$

根据所给定的γ、τ_0、$a_{\text{声速}}$值，再借助于上述公式，对应出口孔的截面，可以计算出缓冲器的体积。在所得到的公式里，分子实际上是在一个脉动时间里通过缓冲的蒸汽体积。这个体积比缓冲器的体积越小，蒸汽交换就越少，缓冲的次数就越多，而缓冲性质就越好。

上面所讨论的缓冲方案是单级的，如果我们把缓冲的体积串联起来，就可以得到 n 级缓冲方案。在这方案里最终的缓冲次数等于所有单个级联的乘积。如果把多级缓冲与单极缓冲相比，则多级的缓冲允许建立一个高效紧凑的缓冲系统，但是这要求蒸汽发生器中的压力增高。在文献[17]中已知，由于水蒸气的优越性质，使蒸汽旋涡等离子体发生器有自己的特点。在它的结构里就出现了以前没有应用过的部件，如热屏、热反射镜[4~26]。这些部件的存在可以防止蒸汽在放电室壁上的凝结，以及在其中凝结脉动，也即是借助于这些就可以满足蒸汽旋涡等离子体发生器稳定工作的第一条件——热壁原则[17]。

在蒸汽旋涡等离子体发生器当中，电极出口形式的特别之处在于增加了起始流动管道的截面，因此消除了电弧“损伤分流”的危险，而且也满足了稳定工作的第二条件——喇叭口原则。完成这一段，可以是把锥形段和圆柱段组合起来，而且在最后的锥形段中增加弧的轴向稳定性，并形成了阴极斑(如果阴极是热发射的)[23]。

作为例子，我们现在讨论几个蒸汽旋涡等离子体发生器的典型结构。

图 7-8 是 215 型蒸汽旋涡电弧室等离子体发生器，它的流量是 0.5~4kg/s，平均质量温度是 3000~4000K，功率是 10~75kW。阴极 1 是可置换的，带有一个铪的热化学凸台 2，阴极的寿命取决于电弧电流，即 100A 电弧电流大约有 100 小时寿命，250A 有约 20 小时寿命。铜阳极 3 带着喇叭口的起始段，而且工作段是水冷的——这一段与弧相连。阳极起始段的冷却是由水槽把热引出。阳极的寿命也

取决于电弧电流，为 100~200 小时。电弧的点燃是用振荡器。等离子体发生器的调试是在室温的空气下进行的。点火后两三分钟，可以转向温度是 200~300℃的水蒸气，在这几分钟就可以把放电室的壁加热，加热到在壁上不发生蒸汽的凝结。

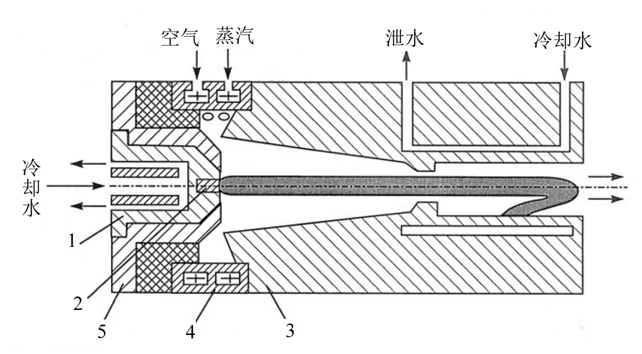


图 7-8　带着热化学阴极的蒸汽旋涡等离子体发生器

借助一个双回路的旋涡室，把蒸汽和空气分别加入等离子体发生器里，这就避免了在把空气的运行状态转到蒸汽的运行状态时，蒸汽在冷空气中的凝结。

可更换的阴极是放在底座 5 上，它由不锈钢做成，在阳极的托盘起了热屏作用。因为不锈钢的热导很差，它可以在放电室的蒸汽介质与水冷的铜阳极中隔热，而且也不让蒸汽在它的壁上凝结，因此热屏 5 的存在就减弱了起始段阳极 3 的冷却能力，分开的供给工作介质就消除了靠近壁面的蒸汽凝结和在等离子体发生器中凝结脉动的发展。喇叭形的管道也不会发展在放电室起始段的“损伤分流”。等离子体发生器供给的干燥过热水蒸气，是由直流电的蒸汽发生器产生的，而且还有孔板，这就消除了流量脉动，上述措施保证了蒸汽发生器的稳定工作。

图 7-9 是 217 型蒸汽旋涡等离子体发生器构造图。阴极是由一个圆环 1 压在凸台 2 上，凸台 2 的材料是镧化钨，这样就要对阴极进行氧化保护，所以在靠近阴极的范围里是由氩气或氮气保护，这样就不会氧化阴极。所以等离子体发生器就装备

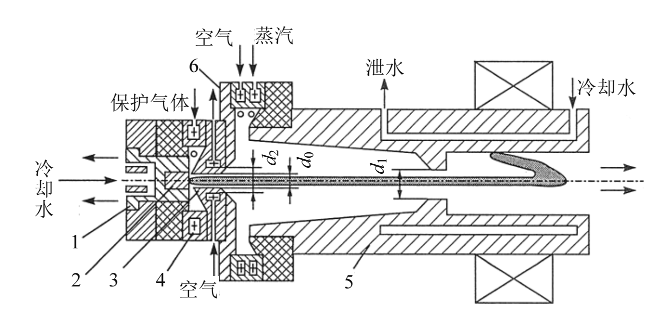


图 7-9　带着气体保护热阴极的气旋等离子体发生器

了节流孔板 3 和补充旋涡室 4，同时也作为孔板的冷却保护罩，在阴极和节流孔板之间的空间形成一个混合室，这里由旋涡室 4 加入保护气体，然后经过孔板的中心孔到主放电室，保护气体氩气或氮气对阴极凸台材料来说是惰性的，当它运动到阳极内端时，就把主放电室的离化水蒸气挤出来，从而保护了阴极，使其不受氧化。

节流孔板起到 3 个作用：①它完成了阴极的气体保护。②它点燃了电弧，用振荡器在电极和孔板之间短路。③它又是气动屏使得工作介质在阴极以外循环流动。从阳极方面，为了不让冷却孔板壁上的水蒸气凝结，孔板又装备了热屏 6。

为了提高弧和壁之间的电场强度，阳极的流动部分也具有喇叭口的形式，这样就消除了“损伤分流”。起始段的冷却由水蒸气管段上的水槽完成，这就保证了热壁与喇叭口所需要满足的条件，启动 217 型等离子体发生器与已经探讨过的 215 型完全一样。西伯利亚分院理论与应用研究所设计过一系列带气体保护阴极的蒸汽旋涡等离子体发生器[25,27~29]，有 145 型、149 型、193 型、217 型、201 型、211 型。这些等离子体发生器的技术特性列在表 7-1[24]中，而伏安特性见图 7-10。

带圆柱形内电极的蒸汽旋涡等离子体发生器与带热化学阴极等离子体发生器相比，它的结构要复杂得多。但它们前景广阔，是因为：

(1) 对形成等离子体的工作介质种类没有限制；

(2) 阴极不要求保护气体；

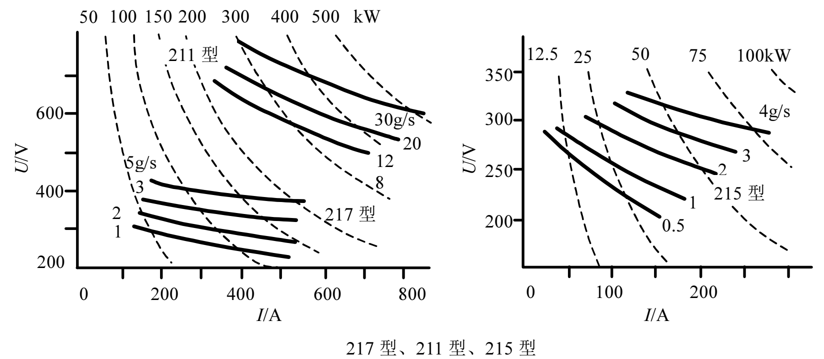
(3) 产生纯净的等离子体，只有极少杂质；

(4) 对压力的增加不敏感。

为了增加内部圆柱形电极的寿命，尽量装备在工作表面有强迫扫描电弧斑的系统，这些系统可以是气动的[21]，磁场的[27]和气动磁场的[28]，这取决于作用的原则。

表 7-1　一些气体旋涡等离子体发生器的技术特性

参数	166 型 215 型	217 型	211 型	201 型
功率/kW	10÷70	60÷150	200÷500	400÷1000
水蒸气流量/(g/s)	0.5÷3.0	1.0÷5.0	5.0÷30	10÷60
弧电流 最大值/A	250	500	800	800
效率/%	50÷70	60÷70	60÷75	70÷80
保护气体(氮气) 流量/(g/s)		0.5÷0.7	0.5÷1.0	0.5÷1.0
阴极寿命/小时	30	100	100	100
阳极寿命/小时	300	300	300	300
质量/kg	1.25	12.5	42	82
尺寸/m	0.192×0.11×0.26	0.34×0.26×0.2	0.64×0.27×0.25	0.84×0.34×0.30



217 型、211 型、215 型

图 7-10　三种气旋等离子体发生器的电弧伏安特性

7.5　蒸汽旋涡等离子体发生器的动力特性总结

计算和设计工业用等离子体发生器，都基于现有的实验数据，这些数据是在实验室中功率不大的等离子体发生器上得到的。由于有相似理论和量纲分析，就有可能总结这些实验数据，将它们以准则的形式来分析和设计大功率等离子体发生器。在研究等离子体发生器时，会有不同的几何尺寸和形式的系统(表 7-2)。例如，对于一个放电室的蒸汽旋涡发生器，带着托盘阴极，它是热或热化学的，可以由镧化钨或铪材料做成。镧钨材料的凸台压在塑料浇注法制成的铜圈上，由于钨在蒸气等离子体环境里存在强烈的氧化，必须保护阴极，如借助 Ar 或 N_2 形成的气膜。

表 7-2　研究用途的气旋等离子体发生器的参数

序号	型号	α	D (cm)	L_0 (cm)	L (cm)	d_1 (cm)	d_2 (cm)	l (cm)	$\bar{L}=\frac{L}{D}$	$\bar{l}=\frac{l}{d_2}$	G_0,r/c	简单系统
1	148	8.8	2.05	2.5	15.7	1.0	1.0	3.7	7.65	3.7	0.07	G_0　G 弧柱　d_1　$d(x)$　$\alpha(x)$　x　0　L_0　2.5 d_1　L　l
2	148y	17	1.7	2.9	11.0	0.8	0.8	2.9	6.5	3.6	0.07	
3	148yy	22	2.3	2.1	10.0	0.8	0.8	3.2	4.35	4.0	0.05	
4	145	8.6	4.9	4.5	40.0	1.4	1.4	6.5	8.15	4.65	0.6	
5	142	3.1	2.13	2.5	22.0	1.0	2.2	7.25	10.3	3.3	0.3	G_0　G　d_1　0.3 d_1　d_2　x　0　L_0　2.5 d_1　L　l
6	145II	3.95	4.59	4.0	41.0	1.4	2.2	6.8	8.95	3.1	0.6	

续表

序号	型号	α	D	L_0	L	d_1	d_2	l	$\bar{L}=\frac{L}{D}$	$\bar{l}=\frac{l}{d_2}$	$G_0,r/c$	简单系统
			cm									
7	МЭВ	0	1.0	0.3	13.5	1.0	1.0	4.0	13.5	4.0	0	
8	138	5.84	1.7	0.25	9.25	0.9	0.9	2.75	5.45	3.05	0	
9	166	15.1	1.47	0.25	6.05	0.6	1.0	3.4	4.1	3.4	0	
10	193	9.3	2.34	0.25	12.9	1.0	1.8	3.7	5.53	2.06	0	

由铪做阴极就不需要这样的保护，除了ЭДП-МЭВ之外所有的等离子体发生器放电室都是喇叭口形式，而在ЭДП-МЭВ里是圆柱形的，它的内壁有一层氧化铝耐热层。等离子体发生器的流导部分由两个参数表征，管道的平均直径 $D=\frac{1}{L-L_0}\int_{L_0}^{L}\mathrm{d}(x)\mathrm{d}x$ 和平均收缩角 $\alpha=\frac{1}{L-L_0}\int_{L_0}^{L}\alpha(x)\mathrm{d}x$，式中 $\mathrm{d}(x)$，$\alpha(x)$ 分别为流导直径和收缩角的瞬时值。

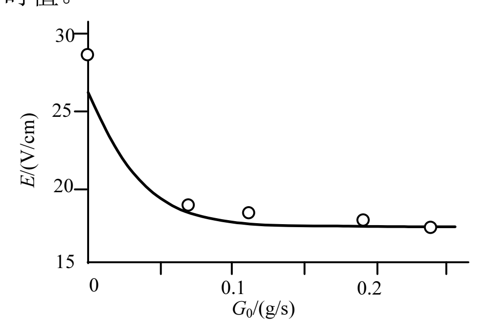


图 7-11　氩气流量对水蒸气等离子体发生器弧柱电场的影响

实验证明放电室里为了保护钨阴极的氩气流量对放电电压具有非常重要的影响(图 7-11)。在文献[29]中提到，在保护气体氩气小流量(<0.1g/s)时，随着流量 G 的增加，弧柱里的平均电压 E 很快就降低了。在 G >0.1g/s 时，平均电压降就强烈地减弱了，可以用一个指数函数来描述即 $1+0.5\exp\frac{G}{0.025\times10^{-3}}$。原因可能是水蒸气等离子体添加了氩气后热传导就饱和了，使得蒸汽旋涡的中心流场在径向电场的作用下向弧柱的截面收缩[17]。

总之，它们影响电弧电压的结果可以拟合成在蒸汽旋涡等离子体发生器里已经讨论过的伏安特性方程[18, 30]：

$$U = 70 + 17.6\left[1 + 0.5\exp\left(-\frac{G_0}{0.025\times10^{-3}}\right)\right]\left(\frac{I^2}{GD}\right)^{-0.13}\left(\frac{G}{D}\right)^{0.20}(pD)^{0.48}\left(\frac{L}{D}\right)^{1+\frac{\alpha}{88.8}} \quad (7\text{-}10)$$

这个公式在准则中参数改变范围内校正过：

$$\overline{L} = 4.1 \sim 13.5\text{，}\quad pD = (1 \sim 4.9)\times10^3\,\text{N/m}$$

$$\frac{I^2}{GD} = (2 \sim 350)\times10^8\,\text{A}^2\cdot\text{s/(m}\cdot\text{kg)}$$

$$\frac{G}{D} = (0.03 \sim 0.22)\text{kg/(m}\cdot\text{s)}\text{，}\quad \alpha = 0 \sim 22°\text{，}\quad G = 0 \sim 0.6\times10^{-3}\,\text{kg/s}$$

$$p = 10^5\,\text{N/m}^2\text{，}\quad \frac{D}{d_1} = 1 \sim 3.5$$

电弧里电压随着喇叭口的增加而增加，物理解释是：弧柱工作气体在径向流动方向气动收缩，收缩的同时减少了弧柱的通道，弧柱电阻增加，同时弧柱里电场强度也增加了。增加喇叭角α，可以增加电弧的轴向稳定，同时提高了它的燃烧稳定性。过渡段最小直径是 30°~40°。

对以下一系列的情况，公式还可以写成更简单的形式：

(1) 当保护气体流量$G_0 = 0$时，等离子体发生器工作在纯粹的空气中，具有以下形式：

$$U = 70 + 26.4\left(\frac{I^2}{GD}\right)^{-0.13}\left(\frac{G}{D}\right)^{0.20}(pD)^{0.48}\left(\frac{L}{D}\right)^{1+\frac{\alpha}{88.8}}$$

(2) 当保护气体流量$G_0 > 0.1\times10^{-3}\,\text{kg/s}$时，上述公式的带有指数项的括弧接近于 1，就变成如下形式：

$$U = 70 + 17.6\left(\frac{I^2}{GD}\right)^{-0.13}\left(\frac{G}{D}\right)^{0.20}(pD)^{0.48}\left(\frac{L}{D}\right)^{1+\frac{\alpha}{88.8}}$$

(3) 如果喇叭口α不大(<3°)时，喇叭口效应可以不考虑，而方程可以写成如下形式：

$$U = 70 + 26.4\left[1 + 0.5\exp\left(-\frac{G_0}{0.025\times10^{-3}}\right)\right]\left(\frac{I^2}{GD}\right)^{-0.13}\left(\frac{G}{D}\right)^{0.20}(pD)^{0.48}\left(\frac{L}{D}\right)$$

$$U = 70 + 26.4\left(\frac{I^2}{GD}\right)^{-0.13}\left(\frac{G}{D}\right)^{0.20}(pD)^{0.48}\left(\frac{L}{D}\right)$$

$$U = 70 + 17.6\left(\frac{I^2}{GD}\right)^{-0.13}\left(\frac{G}{D}\right)^{0.20}(pD)^{0.48}\left(\frac{L}{D}\right)$$

这个总结的伏安特性特别之处在于，存在一个自由项，值为 70V。物理解释是：在临近电极区域里存在着电位降，而且在出口电极当中，电弧有一个短路支路，上面也有电位降。

现在可以说是有一个计算结果与实验数据的比较，见图 7-12，图中给出的计算结果和实验数据非常一致。图中填满了电弧的实验点，实线代表式(7-10)算出的计算值。在这种准则的依存关系中，一个很重要的特征数据是喇叭角 α，它本身是仅有±10%误差的准确度总结出来的，这可以说明有可能总结几何上不相似的等离子体发生器。除此之外，对电弧有影响的形成等离子体介质流的作用和一些外界因素的作用，完全可以由上述的准则来决定，最多再补充一些考虑了上述作用的参数。

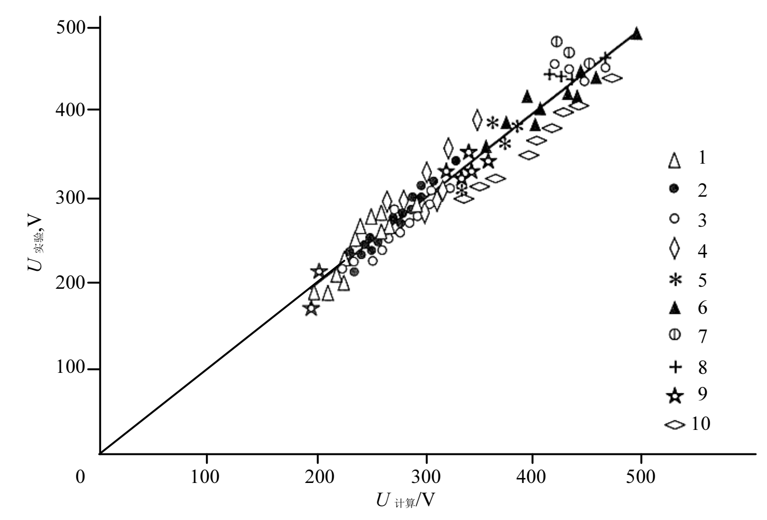


图 7-12　在蒸汽旋涡等离子体发生器中，电弧电压实验与计算的比较

1. эдп-148у; 2. эдп-138; 3. эдп-148; 4. эдп-148уу; 5. эдп-142; 6. эдп-мэв; 7. эдп-145; 8. эдп145ц; 9. эдп-166; 10. эдп-193

建造蒸汽旋涡等离子体发生器的实践证明，在等离子体发生器的流导部分以外，还应该比较合理地补充一个直凸台，这凸台已经在很久以前就用在蒸汽旋涡等离子体发生器里了[21]。同时，尽管它使热有效利用困难，但是如果我们能够固

定电弧长度在电极周围并且比较均匀，而且防止腐蚀的保护材料质量更多一些，这些都会大大提高等离子体发生器的寿命。平均直径和流道的喇叭角还是按以前公式计算，而且相应按以前推荐的电弧长度

$$L = L + 2.5d$$

式中，d 为在凸台后管道的直径。

蒸汽旋涡等离子体发生器带有凸台出口电极的动力性能，如 ЭДП-166 型和 ЭДП-193 型都证明了计算和实验的一致(图 7-12)。

作为高强度热性能的电能转换器，等离子体发生器逐步完善，它们的性能取决于换热效率，可以用一个比值描述，即等离子体在出口的射流热功率和等离子体电弧功率之比：$\eta = G \cdot \Delta h / (UI)$ 或者 $\eta = 1 - \left[Q / \left(UI \right) \right]$，因为 $G \cdot \Delta h = UI - Q$。式中，$Q$ 为等离子体发生器结构部件的热总损失，它是实验中用量热计方法决定的；Δh 为在等离子体发生器中加热形成等离子体物质焓的增长。

但是根据热物理传统形成的概念，它们都称为热损失，这里有无数的类似于 $Nu \equiv \alpha d / \lambda = 0.023 Re^{0.8}$ 等公式。文献[31]、[32]都可以用它计算这些损失。

在等离子体动力学里，比较方便表达的是热的相对损失，通过热损失系数表达 $\bar{\eta} \equiv (1-\eta)/\eta$。物理上它意味着在等离子体发生器中热损失的功率和等离子体射流热功率之比。把它们转用热效率更明确的公式表达 $\eta = 1/(1+\bar{\eta})$。现在已经可以在不需要很多实验数据的基础上，用相似理论和因次分析的方法得到很多依存关系以及一些相似理论准则的表达公式：$\bar{\eta} = A \cdot K_1^{n_1} \cdot K_2^{n_2} \cdot K_3^{n_3}$ 等[33]。

在本节里，所用到的蒸汽等离子体发生器的壁和水蒸气等离子体热交换的传热公式都是实验的总结，在进行热性能研究的同时，也同样在蒸汽旋涡等离子体发生器中研究伏安特性(表 7-1)。这些等离子体发生器的平均电弧长度都是不变的 $L = L_0^1 + 2.5d$，其中，L_0^1 为阴极到圆柱段出口开始的距离；d 是在阳极上圆柱段的直径。直线的凸台无疑是改善了弧长度的定位和等离子体发生器的电性能，同时增加了 1.5 倍的热损失，这种热损失是由电极出口向壁的(图 7-13)。平均**热效率** $\eta \approx 0.7$ 时，就可以使热损失系数 $\bar{\eta}$ 增加 2.2 倍。很明显的理由是，直凸台的流动有很强的稳流。

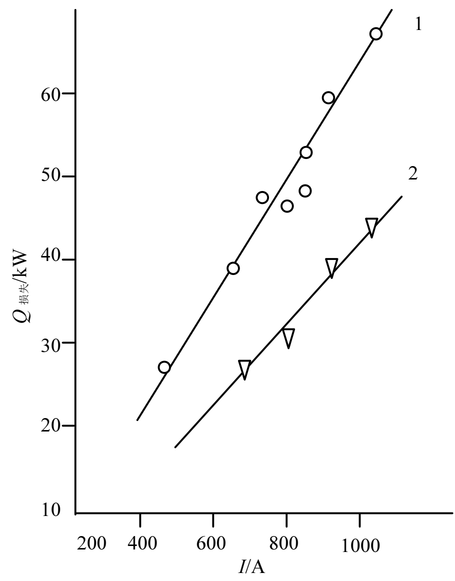


图 7-13　在气旋等离子体发生器 Э Д П-145 中直凸台对热损失的影响

1. 带凸台的；2. 不带凸台的；蒸汽流量 4×10^{-3}kg/s

除了在等离子体动力学中的应用准则 $\frac{I^2}{GD}$、$\frac{G}{D}$ 和 pD 之外，在总结量热计研究的结果时，曾经用过 $\psi\left(\bar{l},\bar{L}\right)$、$\varphi(\alpha)$、$Q\left(K_y\right)$，它们属于定义形式。这些准则或函数中的几何参数，$D$ 和 α 是不同放电室的平均直径和喇叭角。$\bar{L}=L/D$ 和 $\bar{l}=l/d$ 是相应的弧柱的无因次常数和弧后圆柱段阳极的长度，d 是阳极直径。

如果准则组合 pD 是一个有充分权威的选择，应该指出，在蒸汽旋涡等离子体实验中，压力经常是不变的，而变化的仅仅是直径 D。这里整理了空气和其他气体气旋等离子体发生器的数据，运用在广泛范围内改变压力和直径的丰富经验，就得到很多数据总结。

不能把 $j(\alpha)$的标准形式写成α^n，在圆柱形放电室里它会导致荒谬结果，如研究用的等离子体发生器 Э Д П-М Э В。因为当α =0 时，导致热损失系数$\bar{\eta}$ =0，**热效率**$\eta=1$，这和经验以及物理机制相违背。

一个可能的渐进形式

$$e^{p\alpha}=\sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{k!}\left(p\cdot\alpha\right)^k$$

它是自由项、含有 α 项和不会导致荒谬项的总结。计算表明它和下面的表达式相

互吻合

$$\bar{\eta}=1+0.0135\cdot\alpha$$

在用钨阴极的等离子体发生器中，氩气作为保护气体。实验证明，它对$\bar{\eta}$的影响很弱，所以在总结表达式时不考虑。对此的可能解释如下：

(1) 保护气体的流量不大，在实验中氩气大概是水蒸气流量的2%~3%；

(2) 在旋涡流中氩气的分离一般是在放电室靠壁的外通道，由于氩气的热导很低，所以减少了到壁的热流；

(3) 在电弧中氩气的存在提高了它的辐射能力，从而降低电场强度。从总体来说，它可以促进热损失系数的增加。

这些互相矛盾的因素共同作用的结果是，氩气等离子体发生器对$\bar{\eta}$的影响很小，可以忽略不计。

几何尺寸$\bar{l}$和$\bar{L}$的影响当然是清楚的。$\bar{l}$标志着等离子体流强冷却区的长度，它处在阳极电弧下面的。因为这个区域不会给流动带来能量，相反从热流中取出能量，所以它可以作为“冷却器”。因此随着$\bar{l}$的增加，$\bar{\eta}$也增加。

$\bar{L}$是发出能量区的长度，所以$\bar{\eta}$随着$\bar{L}$的增加而减少。如果想在某一段热损失不存在，则必须保持$\bar{\eta}=\left(\bar{l}/\bar{L}\right)^{1.0}$。但是在$\bar{L}$这一段中，有由于辐射而损失能量的地方，而且它的终端还要增加因对流换热导致的热损失，这个份额应该小于1，修正了的计算表明如果用$\bar{\eta}=\left(\bar{l}/\bar{L}\right)^{0.5}$就适当准确了。

总结上述对相对热损失有影响的结果，对于一些不同准则和事实，我们可以提出对$\bar{\eta}$的关系式

$$\bar{\eta}=3.1\times10^{-6}\left(\frac{I^2}{GD}\right)^{0.32}\left(\frac{G}{D}\right)^{-0.57}\left(pD\right)^{0.40}\left(1+1.2\cdot K_y\right)\left(1+0.0135\alpha\right)\left(\frac{\bar{l}}{\bar{L}}\right)^{0.5} \quad (7\text{-}11)$$

这里所有物理量的单位都采用国际单位制。这个公式的无因次形式如下：

$$\frac{I^2}{GD}=\left(3-367\right)\times10^{8}\,\mathrm{A^2\cdot c/\left(m\cdot kg\right)},\quad pD=\left(1-4.9\right)\times10^{3}\,\mathrm{N/m}$$

$$\frac{G}{D}=\left(0.017-0.22\right)\mathrm{kg/\left(m\cdot s\right)},\quad \alpha=0\sim22^\circ,\quad \bar{L}=4.1\sim13.5$$

$$p=1\times10^{5}\,\mathrm{Pa},\quad \frac{D}{d_1}=1\sim3.5,\quad \frac{\bar{l}}{\bar{L}}=0.3\sim0.92$$

计算值$\eta_{计算}$跟所得到的实验值$\eta_{实验}$都标在(图 7-14)中。热相似准则——St 数[34]——是和气体运动学中运用的热损失系数$\overline{\eta}$一致的，两者在物理上都是热损失对热功率之比。由热物理[31]得知，热损失在层流和稳流传热中写成

$$Q_{层流} \sim Nu_{层流} \sim Re^{0.33}, \quad St_{层流} = \frac{Nu_{层流}}{Re} \sim Re^{-0.67}$$

$$Q_{紊流} \sim Nu_{紊流} \sim Re^{0.8}, \quad St_{紊流} = \frac{Nu_{紊流}}{Re} \sim Re^{-0.2}$$

以上得到的数据证明，在蒸汽旋涡等离子体发生器中，水蒸气等离子体和放电室壁的热交换基本上是按照层流换热进行的，因为$St \sim \overline{\eta} \sim Re^{-0.57}$。实际上这结果很明显，因为弧长的大部分都是在放电室起始段，当然那里流动是层流，仅仅是在电弧室最后不多的一部分才处于完全的紊流，这是因为它们向紊流工况稍微移动了一小步。

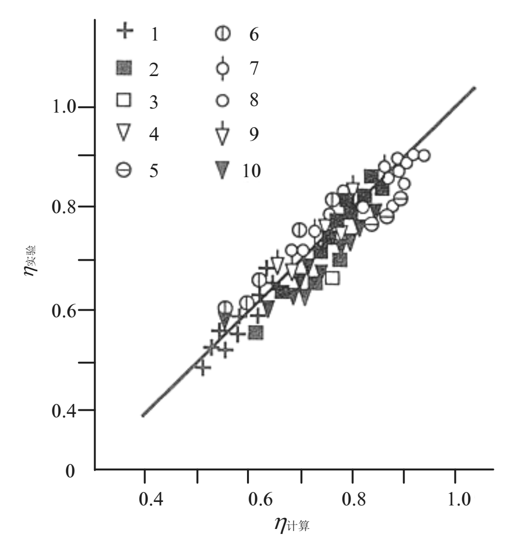


图 7-14　关于热效率的计算值与实验值比较(这里的条件见图 7-12 的说明)

现有的电弧放电中伏安特性和热特性的准则方程，已经允许我们使用任何功率、任何生产率的蒸汽旋涡等离子体发生器，要实现这一点关键是选择所需要的电弧室流动部分的几何形式和尺寸的不同变化，相应的在等离子体发生器的电弧电压实质上是选择合适电源的基础。

7.6　蒸汽等离子体的实际应用

在工业生产中可以应用蒸汽等离子体的方面是很多的(图 7-15)。它应用在机械制造和矿业中的特点是：高焓值、无毒、不爆炸、无缺陷。水蒸气等离子体中存在着氧的成分，可以提高切割铁的有效性，因为它可以以下述反应的形式产生补充的化学能：

$$3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4 + Q$$

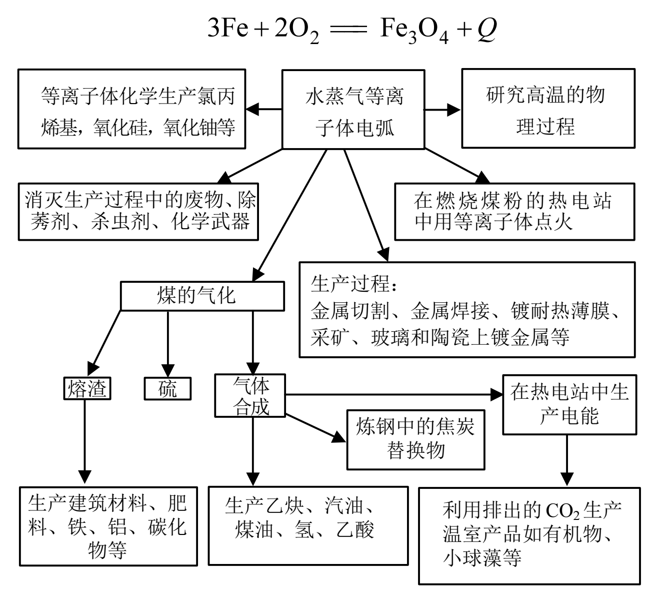


图 7-15　蒸汽等离子体的实际应用前景

在水蒸气等离子体中包含氢，可以提高电弧柱里的热流密度，从而更有效地把热传给材料，因此水蒸气等离子体可以顺利应用于相互不发生化学作用的耐热材料镀膜，尤其是难熔材料[35](表 7-3)。

表 7-3　某一些难熔氧化物的沸点和熔点

参数	材料										
	Al_2O_3	ZrO_2	MgO	TiO_2	BeO	HfO_2	SiO_2	UO_2	Cr_2O_3	BaO	Ga_2O_3
$T_{熔点}$/℃	2015	2677	2800	1830	2550	2777	1728	2280	2265	1917	1740
$T_{沸点}$/℃	2980	4300	2825	3000	4260		2950		3000	2200	2627

技术的进步同样相伴着一些负面的现象，如需要防止有毒物质排放到周围的环境里。一些聚集了有害有毒物质的农业产品通过转换散布到很多领域。这些年

来，全世界都在研究这些负面的影响，对其给予了很大的关注。现在，排放的有害及有毒的废物是用高温加工法来处理的，把它们分离成无害的成分，或者是根据等离子体化学的工艺把它们转化成有用的产品。例如，热处理计划研究把 $CHCl_3$ 在空气、氢气、水蒸气等离子体中分解。$CHCl_3$ 是俄罗斯科学院西伯利亚分院许多化学研究室的主要产品，借助不同形式的等离子体进行这种反应得到的化学模拟结果，说明了水蒸气等离子体是进行许多过程的最理想介质。

还可以举一个利用水蒸气等离子体化学水解(SiF_4)的例子。加工 SiF_4 具有很重要的意义，因为这个是生态危险物质(其容许浓度为 $0.5mg/m^3$)，除此之外，SiF_4 可以作为得到 HF 和 SiO_2 的初级原料。传统的分离系统是把一些废气经过很多级来处理，既麻烦又昂贵，而现在用等离子体化学方法加工，基本上是 SiF_4 的水解过程[36]

$$SiF_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4HF$$

这样加工过程只需要一级水解。等离子体介质之所以不可缺少，是因为这个化学反应过程只在超过 1800 K 的条件下进行。

根据预测，将来(21 世纪)的能源还是利用有机燃料。其中，主要方式是深层挖煤，因为煤藏足够多[37]。但是，用煤的企业有大量的氧化物、硫化物、氮化物的排放，还有很大范围的排渣，并占用土地，这就要求我们从原则上重新探讨把煤作为动力燃料的方式。有两个可以改善的方式，分为近期的和远期的[38]。近期的是用现在直接燃烧煤的方法，它是利用燃烧煤粉的火炬，同时减少有害物的排放和降低费用，并且伴随等离子体射流(等离子体辅助点火)；远期的是用等离子体汽化的方式(合成气体辅助点火)[39]。实现这个方向，就可以完全不用重油，而重油是现在燃烧煤粉炬的点燃方式，因此，这带来很大的经济效应。

利用等离子体点火和煤粉火炬辅助点火，大都借助空气等离子体发生器。研究表明，等离子体发生器所要求的功率只是燃煤热功率的 1%~2%[40]，可以认为利用水蒸气等离子体(取代空气等离子体)还会改善这些指标。因为水蒸气等离子体不需要氨作为稳定剂，而其他氧和氢的成分可以积极地促进煤的汽化，所以大大增加了等离子体束深入到煤粉炬当中去。

进一步采用综合加工深层挖煤的战略是和得到高发热值的气体合成联系在一起的，同时得到商品(由矿渣生成)，如铝、碳化铁等等。这个战略的基础是煤的汽化过程，汽化深层挖煤是水蒸气等离子体在将来最有前途的应用。

煤的汽化过程从整体来说是最理想的吸热过程。取决于热源的地点，所有煤的汽化可以分成两个过程：自加热和外加热。当热的发出是在系统里由于碳和氧作用产生时，这过程叫自加热过程。如果热是系统外带来的，例如，等离子体汽化，它是和低温等离子体流动带来的热，这个过程叫外加热过程。

卢奇(Лурги)、维克列尔(Винклер)和卡别尔斯-托次卡(Копперс-Тотцека)[41]完善了传统煤汽化的物理模型。在传统的煤汽化中，反应器中的完全燃烧产生的热能不超过全部热能的 30%[41]。这里的吸热过程完全由参与其中的化学反应所给出，所以它的动力过程是自我维持，即自吸热过程。煤的汽化产物中有大量的 CO_2，所以存在着煤的部分的完全燃烧。

等离子体汽化和传统汽化方法相比，具有以下特点[42]：不需要排渣、也不需要排出氧化硫和氮以及其他有害物质到周围环境中；提高了反应区的能量密度；增加了等离子体化学过程的选择性；提高了生产率；使得过程的自动化和优化容易；实现综合开采加工初始原料和无毒工艺；提高了所生产气体的质量；降低了煤的消耗。除此之外，等离子体汽化(表 7-4)表明了在所得气体中得到更高的可燃烧成分[43, 44]。等离子体汽化煤有下面两个基本化学反应式：

$$2C + O_2 = 2CO + Q_1$$

$$C + H_2O = CO + H_2 - Q_2$$

式中，$Q_1 = 245.6$ kJ/kmol，$Q_2 = 118.6$ kJ/kmol。按照第一个反应式，碳被氧化物氧化，这里的氧化物是煤的有机物中所含有的，它的数量相对来说不多。碳的主要部分是在第二个反应式中被水蒸气氧化，它是一个吸热过程。等离子体汽化的化学亲和性到现在也没弄清楚。在反应介质里存在激发态原子和分子，它们使得汽化过程进行得完全而快速。另外，与传统的过程不同的是，水蒸气等离子体汽化同时伴有远红外辐射，尽管到现在对它的作用还没有弄清楚(应该说，它也促进了中性粒子以级联的方式增进激发和离化)。

表 7-4　在不同汽化过程中的气体成分

过程	成分(体积分数)/%							
	CO_2	CO	H_2	$H_2 + CO$	CH_4	C_mH_n	N_2	γ
不动层[41]	34.0	14.4	36.2	50.6	13.4	0.9	1.2	2.5
沸腾层[41]	19.01	38.0	40.0	78.0	2.0		1.0	1.05
煤粉炬[41]	11.9	55.9	29.6	85.5	0.1		2.0	0.53
水蒸气等离子体[41]	1.4	36.5	59.9	96.4				1.64

在实验研究用水蒸气等离子体汽化深煤时，使用的设备装置有蒸汽旋等离子体发生器 ЭДП-166[24]，功率为 30~70kW。图 7-16 展示了这个系统。对于属于大规模工业生产的系统来说，在反应器里非均匀混合物的紊流程度要提高，因为它们的存在使得气体动力学效应在等离子体发生器和反应器的结合处减弱，而且紊流强化了煤粉的供给。效果很明显，93.4%的碳转换成气体，这么高的转换度大大

超过了以前的 60 % [45]。由此得到的气体的热值很高——22800 kJ / kg [44]。

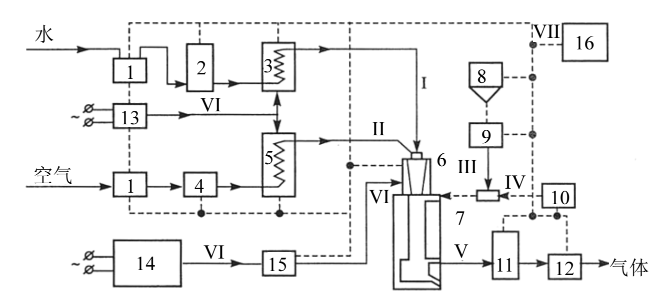


图 7-16　煤的水蒸气等离子体汽化系统示意图

1. 压机；2,4. 贝宁槽；3. 蒸汽发生器；5. 空气加热器；6. 等离子体发生器；7. 反应器；8. 煤斗；9. 秤(量计器)；10. 氩气瓶；11. 气旋器；12. 气体冷却器；13. 为了加热空气和蒸汽的电源变压器；14. 等离子体发生器电源；15. 控制系统；16. 测量仪表和自动控制。I~VII. 管路：I. 蒸汽管路；II. 空气管路；III. 给煤管路；IV. 气体传送管路；V. 所得到气体的管路；VI. 电路；VII. 安全管路

当利用等离子体汽化时，根据氧化剂的类型，可以相应地称之为：氧化等离子体汽化、蒸汽氧化汽化、蒸汽等离子体汽化、CO_2 等离子体汽化等。由于在有限质量的煤中均含有一定数量的 O_2，它也可以作为氧化剂，所以纯粹的 H_2 等离子体汽化应该说是不存在的。过程的名称主要取决于氧化剂的类型，这些氧化剂在汽化反应器中均以等离子体形式存在。

文献[46]中给出了煤等离子体汽化的数学模型，其中的氧化剂是氧和水蒸气在不同比例下的混合物。它们表明，随着水蒸气份额的增加，合成气体的产额增加，因为水蒸气有 H 的成分，CO-H 的数目 γ 降低了煤的消耗(图 7-17)。由这些数据可以看到水蒸气等离子体汽化是一种节煤工艺。

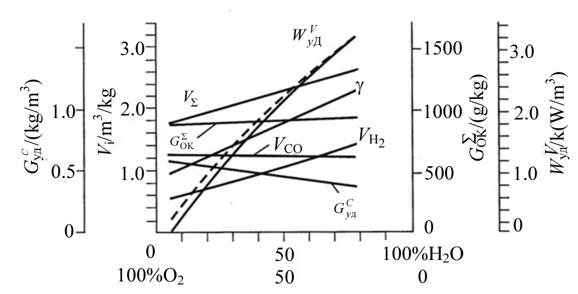


图 7-17　合成气体的产额(γ, V_i, V_Σ)与比耗能 $W^V_{比}$ 、比耗煤 $G^C_{比}$，还有水和氧 G^Σ 与蒸汽氧化剂之比的关系(汽化煤的温度在 3400 K)

但是，它的缺点是增加了电能的消耗。这种汽化方法的有效性主要取决于以下指标：①煤完全汽化以及在排料中煤的质量与投料中煤的质量之比；②汽化过程中的有效作用系数 η，它是得到气体中的热含量与煤燃烧前的热量和补充能耗之

和之比；③所得气体的造热能力；④在汽化中气体的相对含量；⑤CO－H 的数目 γ；⑥1kg 煤汽化所需要的电能；⑦得到 1 m^3 合成气体消耗的煤(这个指标主要是说明资源的利用率)。根据这些指标，除了第 6 条，蒸汽等离子体汽化优于其他的汽化方式，同时，如果我们能综合水蒸气等离子体与外热汽化相比拟，然后过渡到部分的再生热循环，电能的消耗还可以大大地降低。

根据这个目标，所有的汽化过程可以分成两个连续的阶段。第一阶段，把煤粉的混合物在外热反应器[47]中预先加热到 1000℃，随着外热供热，经过一个分离壁(热源——是由反应热和气体汽化中发出的燃烧热)。过程的第二阶段是在水蒸气等离子体串级反应器中实现的，当水蒸气等离子体进入之后，部分的汽化使得形成水蒸气与煤粉的混合物。为了把这些混合物的成分及焓值保证到 1500 K，汽化是在一定数量的串级反应器中实现的。由于在等离子体中存在激活的原子、分子、离子和电子，从而促进了煤汽化的整个过程的进行。相比于传统的系统来说，这里发生的是有机物部分的彻底汽化，是非常可贵的，因为在流动中有树脂、苯酚、亚苯芘以及其他的混合物。换句话说，在等离子体级联中，不管是整个汽化产品——合成气体、聚合气体或者是过程本身，都能满足所要求的指标。

最大限度利用再生热[48]和在外热级联中燃烧一定数量所得气体[47]，这些大大降低了电能的消耗，而且产生平衡吸热化学过程的极限，这就把能耗从 2.5~3kW·h/kg 煤降到 0.9~1kW·h/kg 煤[48]。总结汽化的综合方法，可以说一方面降低了能耗，另一方面保持了所得气体的品质，正如在水蒸气等离子体汽化中一样。

根据文献[48]中所写，综合蒸汽等离子体外热汽化的化学过程的效率为

$$\eta = \frac{q_r(1-\varphi)V_r}{Q_y + W_x + (1-\beta)W_\Phi}$$

式中，q_r 为所得气体的创热能力；φ 为在外热串级反应器中进入燃烧气体的份额；W_x，$W_\Phi - W_x$ 是化学能耗，W_Φ 是物理能耗；Q_y 为煤汽化燃烧的热量；β 为热的再生程度。以实际的运行参数计算过程的热效率 $\eta = 0.73$。

为了满足技术和生态的要求，蒸汽等离子体外热汽化的综合方法可以用在热电站中的内循环汽化，它使得利用蒸汽透平的热电站转向蒸汽气轮发电设备。仅仅在这种情况下是很合算的。如果发出的电能超过了在煤汽化中的消耗，就可以增加电站的效率，相应的条件为

$$\left(Q_r - W_{\text{比}}^{\text{外}}\right)\eta_{\text{燃气}} - Q_y\eta_{\text{透平}} \geqslant W_{\text{比}}^{\text{等}}$$

式中，Q_r 是由于汽化 1kg 煤所得到的热能；$W_{\text{比}}^{\text{外}}$，$W_{\text{比}}^{\text{等}}$ 为在外热循环中的能耗和在等离子体中的能耗；$\eta_{\text{燃气}}$，$\eta_{\text{透平}}$ 为热电站在蒸汽燃气循环和蒸汽透平循环相应

的效率。只有这个条件相等的时候，这个方程才有一个极值 $\eta^*_{燃气}$。从这一点可以转变为在经济上合算的蒸汽燃气循环。

$$\eta^*_{燃气}=\frac{W^{等}_{比}+Q_y\eta_{透平}}{Q_r-W^{外}_{比}}$$

$W^{等}_{比}$ =0.71kW·h/kg 煤，$W^{外}_{比}$ =1.42 kW·h/kg 煤，Q_y =7.85 kW·h/kg 煤，Q_r =0.34 kW·h/kg 煤，如果按上述数据计算，$\eta^*_{燃气}$ ＝0.468，这就是现在最现实的参数，当然蒸汽燃气效率大于 50%，而且将来可以期望提高到 57%。

很关键的事实是，如果转向燃气形式的燃料，就有可能不用蒸汽透平设备。这时实际上已经用完了进一步发展的可能性，这就使得热电站走向高经济指标的蒸汽-燃气循环[49]。

煤汽化的重要性还在于合成气体运用的多面性(表 7-5)。在这种过程中，合成气体是 CO 和 H 的混合物(是各种不同比例的)。它的成分主要是碳氢数$\gamma=\mu_{H_2}/\mu_{CO}$，这里$\mu$为在混合物中 i 元素的摩尔数，取决于产生的合成产物，它们是利用这些合成气体的化学反应式，起始原料是具有不同的碳氢数，见表 7-5[50]。根据所要求的进行具体过程的γ数值的不同，有不同的方法：在煤汽化时改变蒸汽氧化剂的成分；补充 CO_2 到汽化的介质中；将所要的合成气体转变成 CO 等。

表 7-5　一些合成气体得到的产物

产物名称	反应类型	必需的γ数值
甲烷	$CO+2H_2\longrightarrow CH_3OH$	2
醋氧	$2CO+2H_2\longrightarrow CH_3OOH$	1
乙二醇	$2CO+3H_2\longrightarrow CH_2(OH)CH_2OH$	1.5
醋酐	$4CO+4H_2\longrightarrow (CH_3CO)_2O+H_2O$	1
乙醇	$2CO+4H_2\longrightarrow CH_3CH_2OH+H_2O$	2
乙炔	$2CO+4H_2\longrightarrow CH_2CH_2+2H_2O$	2
发动机燃料(I 型)	$nCO+(2n+1)H_2\longrightarrow C_nH_{2n+2}+nH_2O$	$2+\frac{1}{n}$
发动机燃料(II 型)	$2nCO+nH_2\longrightarrow C_nH_{2n}+nCO_2$	0.5

除了化学工业，在冶金工业把铁矿还原成铁的过程中也很有前景。后者允许节省 1/3 的焦炭，从而减少了有害焦炭化学生产的数量[47]。在矿物质还原成铁时，有两个合成气体成分参加，即 H_2 和 CO。

现在在热电站中，占绝对统治地位的是直接燃烧煤的工艺，同时煤的品质越来越差，所以就要求有补充的重油等离子体发生器去点火。在热电站中煤的汽化的同时，又要求有预先的内部循环，我们提出以下的想法，因为燃烧合成气体改善了动力设备的生态指标，而且由气体排气所带出的氧化氮的数量有时达到 80mg/m^3，这就比直接烧煤低一个量级，又由于合成气体 96%是碳氢化合物，所以它的清洗仅仅是清除固体粒子。另外，等离子体汽化过程是在氧化剂不够的情况下进行的，燃料里 N_2 的基本部分转变成氮分子，所以就不会形成 NO_2。现在在某些国家，如法国，原子能电站生产的电占 70%~80%，而且热电站生产的价格 1 kW·h 的价格比高 1.5 倍，这情况在全世界是一样的。所以把煤作为其他的方式来应用已经很迫切。

在这个领域里，应用蒸汽等离子体看来是完全必要的。现在在原子能电站中应用的燃料原件是由片状的 UO_2 放在包鞘里，UO_2 是由冶金得来的[51]。对于 8.0×10^{11}~1.3×10^{12} W 功率的反应堆，要求有几千吨的片状 UO_2 放在一个反应堆的活性区里，而且这个规模越来越大，所以产生了要求扩大生产 UO_2 的问题。应用水蒸气和氢等离子体可以很顺利地解决这个问题，在 HF 中把 UF_6 变成 UO_2[52]

$$UF_6(g)+2H_2O(g)+H_2(g)\longrightarrow UO_2(c)+HF$$

(g 为气体，c 为冷凝水)。热力学的类似计算表明，只需要水蒸气等离子体而不需要氢气参加①。

结　　论

(1) 水蒸气等离子体是一种容易得到的无爆炸危险且高焓值介质，可以用来切割金属、镀耐热膜和钻探坚固矿石。

(2) 在化学过程中，水蒸气的两个成分即氢气和氧气是活化反应剂，同时也是直接的吸热剂。它不需要级联，而且化学活性很高，使得水蒸气等离子体在固体燃料汽化、消灭有害物质的废物的加工过程中很有前途。

(3) 煤的水蒸气等离子体外热汽化可以保证高品质的高生态指标。这种工艺的特性是，气体具有高性能指标，而且它们和气煤混合物形成外热循环，可以利

① 这个是被俄罗斯的功勋科技活动家 И.А.吉洪米诺夫所建议的。

用它们的再生热，这就给煤汽化带来较高经济效益和效率，而且为综合的无毒开采煤创造了条件。

(4) 水蒸气等离子体外热汽化的联合过程可以用于热电站的内热煤汽化，使蒸汽透平设备转化成现代的燃气透平设备，而且也可以利用在生产合成气体的化学工业以及冶金炼钢和其他领域。

(5) 蒸汽旋稳定保证电弧的稳定工作，而且利用喇叭口、热壁、缓冲三个稳定原则，使得电弧发生器的工作参数非常广泛。

(6) 伏安特性及热特性的准则方程就可以使我们设计任何功率的高效蒸汽旋涡等离子体发生器。

第 8 章　用于 CF_4 的不同类型等离子体发生器的热性能和动力性能

现在电弧等离子体发生器在工业中已经得到了广泛的应用。工作于空气、二氧化碳、氮气、氩气、天然气等氛围的等离子体发生器也都研究得很仔细[1,2]。但是由于自然资源的有限以及对周围环境污染的原因，等离子体发生器中的工作气体应该是可再生过程的气体，如 CF_4。

以 CF_4 为工作气体的等离子体发生器对把煤粉加工成 C_2F_4 气体的工艺有很大需求。

为了确定这种等离子体发生器的特性，我们以 C∶F 系统的热力学平衡状态为出发点，研究如何得到最多的 CF_4。文献[3]提到一些计算结果，表明在压力为 10^4~10^5 Pa 范围内，C 与 F 的比例为 0.1~10，没有发现任何区别。在 2000~4000K 范围内，基本上只有 C_2F_4 剩余。但是在 3000~4000K 时，我们看到了 C_2F_4 所必需的再生过程，相应的等离子体 CF_4 的焓值为 4~5kW·h / kg。

8.1　直线等离子体发生器的研究

在文献[3]中曾经研究过带固定平均弧长度、采用中间电极的等离子体发生器，这种中间电极可以起到极间凸台的作用(图 8-1)。

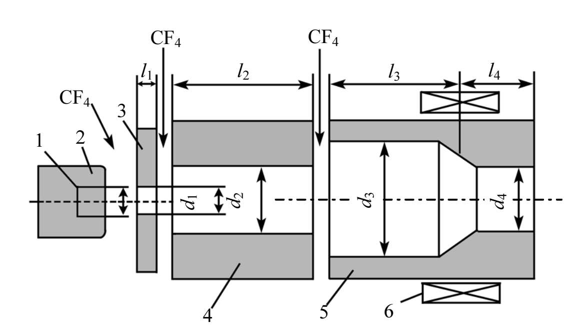


图 8-1　研究用的等离子体发生器系统

1. 阴极；2. 抱环；3. 孔板；4. 中间电极；5. 阳极；6. 螺管线圈

在所有实验中，阴极是石墨棒，它的表面平整地压入水冷铜抱环，而中间和出口电极是由圆柱形铜做的。

实验在下面工作参数范围进行，电弧电流 100~1000A，等离子体气体流量为 $(1\sim40)\times10^{-3}$g/s。

在工作过程中下面的参数保持不变：孔板的几何尺寸 $d_1=9\times10^{-3}$m；$l_1=10\times10^{-2}$m；$d_3/d_2=1.8$；$d_4/d_3=0.7$；$l_4/l_3=0.5$ (如 $l_3=0.1$m，$l_4=5\times10^{-2}$m)或者：阴极的直径 $d=(3\sim8)\times10^{-3}$m，中间电极的长度 $l=(6\sim74)\times10^{-2}$m，阳极长度 $l=l_3+l_4=(6\sim18)\times10^{-2}$m。

在大多数实验中，等离子体发生器出口的压力是 10^5 Pa。有几个实验用 10^4 Pa。不同的管道几何形状和气体流量所具有的典型伏安特性，由图 8-2 给出。

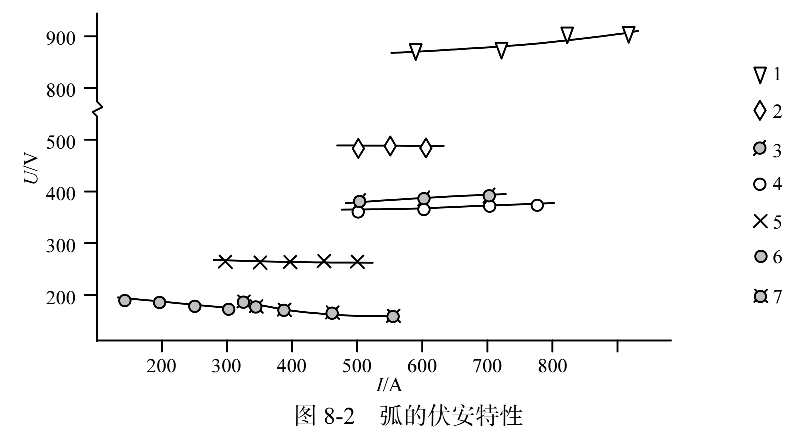


图 8-2　弧的伏安特性

1. $G=40\times10^{-3}$kg/s，$l_2=74\times10^{-2}$m，$d_2=35\times10^{-3}$m；2. $G=12.5\times10^{-3}$kg/s，$l_2=30\times10^{-2}$m，$d_2=25\times10^{-3}$m；3. $G=12\times10^{-3}$kg/s，$l_2=20\times10^{-2}$m，$d_2=20\times10^{-3}$m；4. $G=8.5\times10^{-3}$kg/s，$l_2=20\times10^{-2}$m，$d_2=20\times10^{-3}$m；5. $G=4.7\times10^{-3}$kg/s，$l_2=12\times10^{-2}$m，$d_2=16\times10^{-3}$m，$p=10^4$，10^5Pa；6. $G=2.8\times10^{-3}$kg/s，$l_2=6\times10^{-2}$m，$d_2=9\times10^{-3}$m；7. 数据来自文献[5]

应该指出，以下几点是前所未知的：

(1) 电压对电流的依存关系很微弱；

(2) 电流对形成等离子体气体的流量变化的反应不大；

(3) 伏安特性具有下降段和上升段；

(4) 由下降段转到上升段时的电流为 500A，而且与放电管道的定义直径无关；

(5) 等离子体发生器出口处的气体压力从 10^5~10^4 Pa 的改变，不影响氩气的电压。

最后两个情况说明，E 缺乏压力的影响并且和由汇集曲线到上升曲线与 d_2 无关，所以我们以后需要仔细研究平均放电电压与 E、d_2 的关系，这关系已经在图 8-3 表明。实验的点是根据平均电弧电流得到的，而气体的流量对它的影响很小。

在研究 d_2 的范围时，我们把它分成两个范围：

(1) $d_2 \leqslant 1\times10^{-2}\,\mathrm{m}$ 时，观察到电压与放电管道直径的依存关系很强；

(2) $d_2 > 2\times10^{-2}\,\mathrm{m}$ 时，实际上没有依存关系。在图 8-4 上实线可以用下面关系式表示

$$E = \psi\left[\left(4\times10^{-5}\right)/\left(d_2\right)^2+1\right],\quad \mathrm{V/m} \tag{8-1}$$

式中，ψ 为电流函数，当系数为 4×10^{-5} 时，相应于临界直径 $d_2^* = 2\times10^{-3}\,\mathrm{m}$ 。电弧电流与 ψ 的相互关系表明了对参数改变的所有范围都存在依存关系。

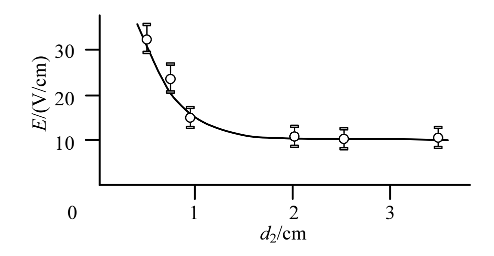


图 8-3　在 CF_4 等离子体中平均电弧电压与发生器内管道的确定直径的关系

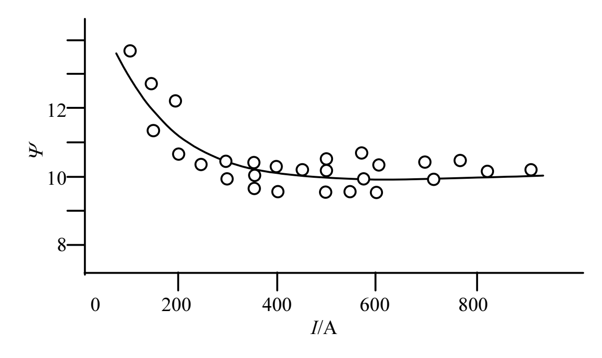


图 8-4　Ψ 和电流的渐近函数关系

当电流超过 400A，对工程计算来说，这个公式可以认为是一个常数。这里引用的电弧电压是在介质 CF_4 中燃烧的，同样也适用于在 H_2 中的电压。因此，这种电弧的模型实际上是建立在非常态 H_2 的热导模型上[1]。所以，得到的伏安特性方程可以写成下面形式

$$U = 29\times10^3\left(I/G\right)^{-0.27}\left[\left(4\times10^{-5}\right)/\left(d_2\right)^2+1\right]L_d;\quad I = 0\sim400\mathrm{A}$$

$$U = 1\times10^3\left[\left(4\times10^{-5}\right)/\left(d_2\right)^2+1\right]L_d;\quad I = 400\sim1000\mathrm{A} \tag{8-2}$$

式中，电弧长度 $L_d = \left(l_2 + \delta + 2.7d_2\right)$/m；$l_2$ 为中间电极的长度；δ 为结构尺寸；$2.7d_2$ 为在阳极平面的弧长。式(8-2)的准确度是 ±17% 。在实验过程中测量过等离子体发生器在各部位的热损失，并且实验数值是按照积分热流的方法来整理的，即最小二乘法，就可以得到联系壁热损失和主要的定性参数组合的公式，如以下形式：

$$\left(1-\eta\right)/\eta = 4.37\times10^{-7}\left(I^2/Gd_2\right)^{0.25}\left(G/d_2\right)^{-0.94}\left(pd_2\right)^{0.68}\overline{L}^{1.15}，\tag{8-3}$$

式中，$I^2/Gd_2 = 2.16\times10^8 \sim 6.3\times10^9\,\mathrm{A}^2\cdot\mathrm{s}/\left(\mathrm{kg}\cdot\mathrm{m}\right)$ 是一个动力准则的尺寸组合；$G/d_2 = \left(0.31\sim1.14\right)\mathrm{kg}/\left(\mathrm{s}\cdot\mathrm{m}\right)$ 是雷诺数的尺寸组合；pd_2=$\left(160\sim3500\right)\mathrm{Pa}\cdot\mathrm{m}$ 是克努得森的尺寸组合；$\overline{L}$ 是等离子体发生器管道的相对长度 $\overline{L} = \Sigma\left(l_i/d_i\right)$。

由上述方程可知，等离子体发生器的管道热损失基本是由相对长度来决定的。因此等离子体射流的焓值是由加大电流来保证，而不是靠增加管道长度来实现的。但是在等离子体发生器各部分的热损失是完全不同的。例如，在一个实验中，当功率为 300kW 时，阴极和孔板上的损失仅仅是 3%，中间电极是 16%，阳极是 37%。所以阳极是等离子体发生器热负荷最大的部分。因此在同样的中间电极和阳极长度的情况下，阳极的损失比中间电极多 2 倍，在阳极上大量的损失主要是在凸台方面有流动脱离[1]。

为了减少在阳极的部分热损失，一般赞同采用气体保护阳极(在阳极前有一定的 CF_4 流量)。在保护层有限的范围里，为了不损害凸台后流动的特性，每个等离子体发生器都有特定的气体流量优化值，可以最大地减少阳极的热损失。作为例子，在图 8-5 中引出了气体保护层作用结果的比较。

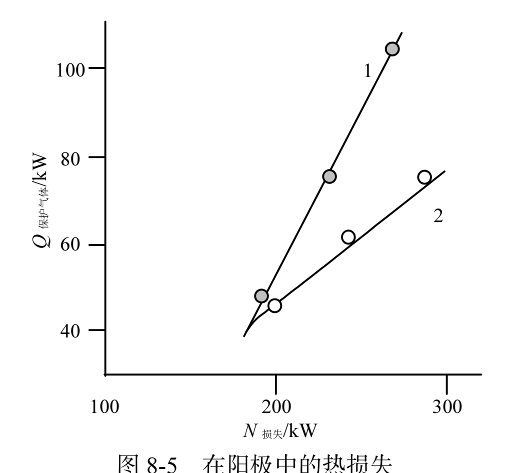


图 8-5　在阳极中的热损失

1. 没有气体保护；2. 有气体保护；流量 $G = 0.9\times10^{-3}$ kg/s

8.2 V 形等离子体发生器的研究

对于加热 CF_4 来说，一个很有希望的等离子体发生器系统是 V 形(又称双束型)等离子体发生器，它可以达到所要求的焓值，而且带有较高的热效率(图 8-6)。在实验中，阴极(1)是钨凸台，阳极(4)是铜抱环，带着中间加深的作用，保护气体氩气流量 1×10^{-3} kg/s，CF_4 流量为 8.5×10^{-3} kg/s。等离子体发生器内部管道的几何尺寸如下：孔板(2)长度 8×10^{-3} m，直径 1×10^{-2} m；放电管道的圆柱部分(3)长度 0.14 m，直径 2×10^{-2} m。在两个出口管道轴间的距离 A 为 0.1 m。等离子体发生器轴间 V 形角 α 在实验中曾是 60°和 90°。

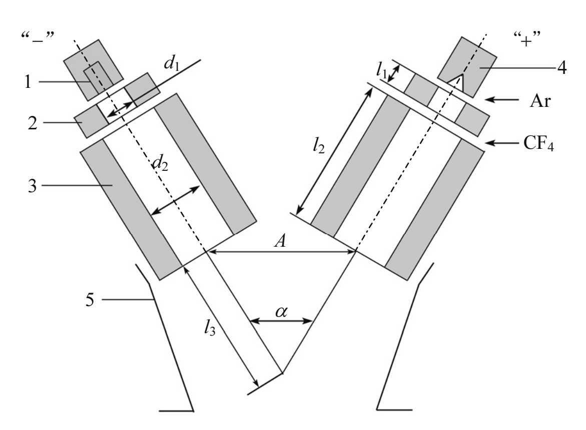


图 8-6 工作在 CF_4 中的 V 形等离子体发生器简图

1. 阴极；2. 孔板；3. 中间电极；4. 阳极；5. 射流混合室

因为没有出口的圆柱形阳极，这些是在直线等离子体发生器中必需的，所以减少了热损失，也不会因铜在 CF_4 环境中的强烈腐蚀而影响它的寿命[3]。

图 8-7 给出了两个 α 的伏安特性。

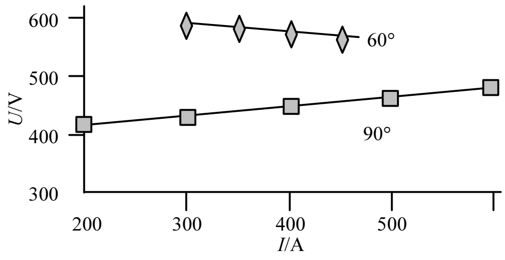


图 8-7 在不同角度情况下的伏安特性

α 角度的大小基本上确定了在混合室平面的弧分支形式及它的尺寸[4]。例如，当$\alpha = 90°$时，可以看到较平的伏安特性几乎和式(8-2)计算完全一致。其中，L_d 是阳极和阴极到交叉点的距离。如果α 改成 60°，则导致在研究电流范围内，电压的升高，而且是一种下降的伏安特性。增加电流，就会改变在混合室平面里的放电支路形式，而且也减少它们的共同长度。因此可以预见，当大电流时，不同α 的伏安特性会趋向于 1。

图 8-8、图 8-9 表示了 V 形等离子体发生器和直线多极等离子体发生器的比较。按放电管道的几何形式，等离子体发生器的放电管道在相同的 CF_4 流量情况下，趋近于相似。

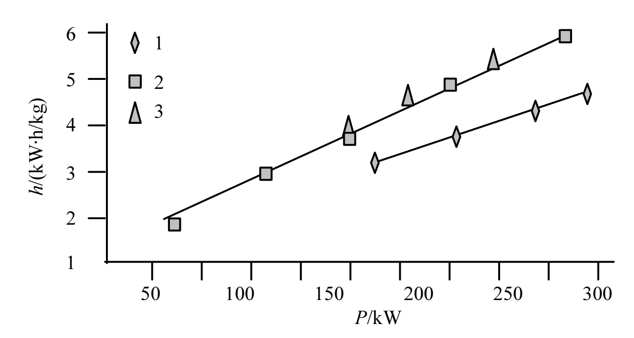


图 8-8　CF_4 射流焓值和等离子体发生器功率的关系

这里与图 8-9 一样：1. 线性系统；2. V 型系统，当$\alpha = 90°$时；3. V 型系统，当$\alpha = 60°$时

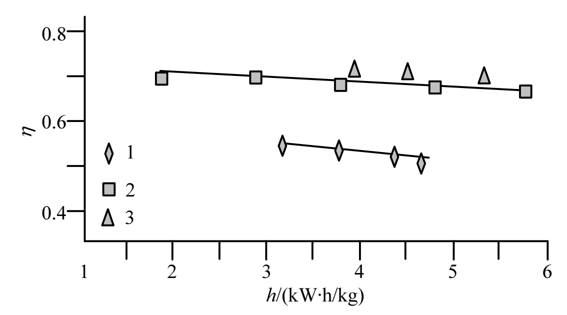


图 8-9　等离子体发生器热效率η与 CF_4 射流焓值的关系

这些数据表明，对于加热气体到同样焓值来说，V 形等离子体发生器要求功率比较小，因为放电时它的热效率比较高。

对于 V 形等离子体发生器，比较准确的能量损失公式如下：

$$(1-\eta)/\eta = 4.37\times10^{-7}\left(I^2/Gd_2\right)^{0.25}\left(G/d_2\right)^{-0.94}\left(pd_2\right)^{0.68}\overline{L}^{-0.8} \tag{8-4}$$

式中，$\overline{L} = \left(l_2 + l_3\right)/d_2$ 与图 8-6 表示的标号一致。

我们讨论了不同类型的 CF_4 等离子体发生器，而且以准则形式得出了等离子体热性能和电性能，这些对直线型和 V 型的等离子体发生器都符合。加热 CF_4 的焓值为4.5 kW·h/kg，带着自稳电弧的直线等离子体发生器可以保证效率 η 约 0.3[5]，带着级联出口电极的直线等离子体发生器的效率 η 约 0.5，而 V 形等离子体发生器的效率 η 约 0.7。

第 9 章　高频放电等离子体物理的研究及其实际应用

现在高频等离子体放电不仅是科学研究的命题，而且也是实际应用的命题。高频放电易于激发，容量大，稳定性好，调节和控制比较简单，在放电区域逗留时间和反应速度具有很广阔的范围，这些使得高频放电与其他放电类型相比具有很大的优越性[1~10]。

高频放电能在气体和蒸汽介质中燃烧，压力范围、反应的运动速度范围及在放电区域逗留的时间都很宽广，现在高频放电的功率可以达到 1000 kW，甚至更高[1, 2, 6, 8~10]。

在高频放电的条件下，加热颗粒及细微尺寸的材料时具有很高的效率，这是和高频等离子体的特性相联系的，所以它在某些工艺过程中不可替代，特别是要求得到的产品非常清洁、工艺条件和工作状况又特别机动[1, 7, 9, 11]。

9.1　高频放电等离子体物理

高频放电根据已经建立的情况分类[1, 2, 4, 7, 9, 10~16]，可以分为高频感应放电、高频电容放电、高频电弧放电、高频炬放电。所谓的高频感应放电，也就是无极 H 放电，这在 1884 年就已记载过[3]。在高频电弧放电里，电极之间有一个被弧电场放电激发的放电室。高频电容放电也是一种电场 E 放电，它的电极是放在放电室外的绝缘介质壁上，并在电极上施加高频电位来点燃。高频炬放电的特点是单极放电 E 放电，它燃烧时要考虑炬和地之间的联系[16]。

高频感应放电、高频电容放电、高频炬放电以及在它们基础上形成的等离子体发生器在文献[2]、[4~6]、[8~12]中得到足够完全的描述与讨论。巴巴托[13]和里达[14]明显地推动了各种不同类型的高频等离子体发生器的设计和应用。

现在我们要详细地讨论高频炬放电的等离子体物理及其应用，因为这种等离子体的参数和特性与其他很多等离子体是相通的。这种放电的发现及命名是基利金克维齐[15]在 1928 年开始的，它燃烧时就像火炬一样，见图 9-1。电极 1 在高温管道 2 里面，被一个发亮的扩散外壳 3 所围绕，扩散外壳 3 的直径比管道大得多，放电的能量是由一个高频发生器经过电极 1 来供给的。

这种火炬放电的燃烧形式和外表以及工作机制、热物理和电物理特性在文献[1]、[2]、[7]、[9]、[17~19]中研究过，而且得到很详细的描述。这种放电在任何

一种气体和蒸汽介质(包括 H_2)、压力在 10 Pa~5×10^5 Pa 很容易激发。这些研究表明，高频炬放电等离子体具有明显的非平衡态。在等离子体里，电子温度在 5000~35000 K，有时甚至更高些，而气体温度在 1500 至 5000~9000K。在每个具体的条件下，电子温度高出气体温度几倍(甚至一个量级)。等离子体的电子密度为 10^{15}~10^{22} m^{-3}，所以它的电离度在 10^{-8}~10^{-11} 的范围。文献[20]首先试图分析小容量的高频炬中的能量平衡。根据它的特性理论和计算得到进一步发展的结果，即放电的电动力学模型，建立在文献[21]中。在这个模型所讨论的放电管道，像均匀的导体，中间是 TM(横向磁场波)的扩散。根据这个模型，放电中的能量只被欧姆电阻决定，而它的扩散只因为径向热导。对于更大功率的高频炬放电的模拟，它们的几何尺寸可以和双阳极通道的长度相比拟。文献[1]、[22]讨论的放电是一个线性分布参数。在更完善的模型[23]中，不同类型电磁波放电中，能量的耗散机制不仅仅是由 TM 波造成的，还必须考虑趋肤效应，这使得我们必须考虑放电中 TM 波和 TE(横向电场波)的焦耳损失。

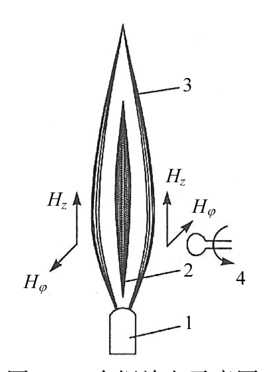


图 9-1　火炬放电示意图

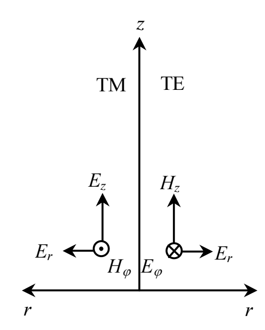


图 9-2　TM 波和 TE 波在高频炬放电中的传播

在高频炬放电管道的介电性弱变化的等离子体中，可以被对称横向电场(TE)激发，或者是横向磁场(TM)激发以及我们称之为混合波的不对称波激发，见

图 9-2。在所有的 TM 波中，对称型的波我们称之为基 TM 波，它的特点是具有最小的衰减系数，并且它在放电能量平衡中起决定性作用。其他的 TM 波在沿着放电管道的传播过程中衰减很快，我们叫它“次波”。所以，我们在确定这种放电中的焦耳损失的功率时，一定要表明电磁波的类型。下面讨论三种方案：

(1) TM 基波，电场分量 $\mathring{A}_r$ 和 $\mathring{A}_z$ 在文献[24]中写成如下形式：

$$E_r = \frac{\mathrm{j}hA}{\sqrt{k_1^2 - h^2}} \mathrm{J}_0'\left(r\sqrt{k_1^2 - h^2}\right)\mathrm{e}^{-\mathrm{j}\omega t + \mathrm{j}hz} \tag{9-1}$$

$$E_z = A\mathrm{J}_0\left(r\sqrt{k_1^2 - h^2}\right)\mathrm{e}^{-\mathrm{j}\omega t + \mathrm{j}hz} \tag{9-2}$$

式中，J_0，J_0'为相应的临界及其一阶贝塞尔函数；j 为综合单位；k_1 为电磁波在导体介质中的传播系数；h 为波数；r 为径向坐标；z 为轴向坐标；A 为取决于电场源性质的系数；ω 为角频率。

考虑到这里的情况，贝塞尔函数的角标 $r\sqrt{k_1^2 - h^2}$ 是一个小量，所以有这样一个关系 $|E_r| \ll |E_z|$； $E_z \approx A\mathrm{e}^{-\mathrm{j}\omega t + \mathrm{j}hz}$ 。这样，由于 TM 基波耗散过程中的功率，根据文献[21]，功率 W 可以对放电管道的整个体积积分得到焦耳热损失

$$W = \int_V \sigma |E|^2 \mathrm{d}V \tag{9-3}$$

式中，σ 是高频火炬管道的电导；$|E|$ 为电场强度绝对值。

到现在为止，还不能完全确定高频炬型放电管道准确的依存关系。例如，要确定放电管道的长度，在文献[21]中给出的是和实验结果相矛盾的，但是考虑到放电管道的长度是要比 $|\mathrm{Im}\,h|^{-1}$ 多很多倍，可以说不会有原则错误，我们把式(9-3)作为在轴向的上限，同样结合到式(9-3)可以写成下面形式：

$$W = 2\pi\sigma A^2 a^2 \int_0^1 x\mathrm{d}x \int_0^\infty \mathrm{e}^{-2|\mathrm{Im}\,h|z}\mathrm{d}z = \frac{\pi\sigma A^2 a^2}{2|\mathrm{Im}\,h|} \tag{9-4}$$

式中，$x = r/a$ 为径向坐标与放电管道半径之比，$|\mathrm{Im}\,h|$ 为 TM 基波波数的实部。

(2) TM 次生波。相应于温度超过 3×10^3K 时的电导，在高频火炬放电的管道里的 TM 次生波的波数在文献[24]中由下式决定

$$\mathrm{J}_0'\left(\sqrt{k_1^2 - h_H^2} \cdot a\right) = 0 \tag{9-5}$$

考虑到$|k_1| \ll |h_H|$，式(9-5)的解可以给出如下的展开：

$$h_H \approx \mathrm{j}\frac{v_i}{a} \quad (i = 1, 2, \cdots) \tag{9-6}$$

式中，h_H为 TM 次生波的波数；v_i为贝塞尔函数一阶的根。

电场强度的分量[24]对 TM 次生波将具有以下形式

$$E_r = AJ_0'(v_i x)\mathrm{e}^{-\mathrm{j}\omega t + \mathrm{j}h_H z} \tag{9-7}$$

$$E_z = AJ_0'(v_i x)\mathrm{e}^{-\mathrm{j}\omega t + \mathrm{j}h_H z} \tag{9-8}$$

因为$|E|^2 = |E_r|^2 + |E_z|^2$，焦耳损失的功率$W_H$发生在 TM“次生波”里，结合式(9-6)、式(9-7)、式(9-8)，我们就可以得到

$$W_H = 6.7 \times 10^{-2} \pi a^3 \sigma A^2 \tag{9-9}$$

(3) TE 波。TE 波的波数在文献[24]中以和 TM“次生波”相同的方式确定

$$h_E = \mathrm{j}\frac{v_i}{a} \quad (i = 1, 2, \cdots) \tag{9-10}$$

对于它唯一的电场分量[24]可以有

$$E_\varphi = B\frac{\mathrm{j}\mu\omega a}{v_i}\mathrm{J}_0'(v_i x) \tag{9-11}$$

式中，B 为取决于电磁场源性质的系数；μ 为在高频火炬管道中的绝对磁穿透力系数。

焦耳损失的功率W_E是发生在 TE 波中，结合式(9-10)、式(9-11)就可以用下式表达

$$W_E = 1.65 \times 10^{-3} \pi \sigma a^5 B^2 \mu^2 \omega^2 \tag{9-12}$$

利用得到的式(9-9)、式(9-12)可以得到 TM 波的焦耳损失功率和 TE 波焦耳损失分别对 TM 波基波耗散功率之比

$$\delta_1 = \frac{W_H}{W} = 0.134a|\mathrm{Im}\,h| \tag{9-13}$$

$$\delta_2 = \frac{W_E}{W} = 3.3 \times 10^{-3} \left| \operatorname{Im} h \right| \mu^2 \omega^2 a^3 \frac{B^2}{A^2} \tag{9-14}$$

具体对高频火炬管道来说，这种高频等离子体在大气压下燃烧[21]，当它的功率是 1~2kW 时，就有：$\left|\operatorname{Im} h\right| = 30\text{m}^{-1}$；$a = 1.5 \times 10^{-3}$ m；$\mu \approx \mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ g/m；$\omega = 10^8 \text{rad}^{-1}$。B 在这种情况下 $\delta_1 = 6 \times 10^{-3}$；$\delta_2 = 4 \times 10^{-8} (B/A)^2$。对圆柱电极形式来说，$B/A \leqslant 1\Omega \cdot \text{m}^{-1}$，这意味着 $\delta_1 \gg \delta_2$，也可以说成 $W \gg W_H \gg W_E$。

TE 波对高频火炬等离子体管道中的能量平衡没有贡献。为了证明 TE 波对高频火炬等离子体管道中的能量平衡是否有贡献，我们又进行了下面的实验。

在最靠近放电电磁辐射的区域，我们放进一个圆形单匝环，把单匝环上传出的带着两层屏蔽的信号引进示波器。很显然，对 TE 波的存在，仅仅只有磁场的轴向分量 H_z，而对于 TM 波来说，仅仅是环向分量 H_φ。当对轴旋转单匝环 4 时(图 9-1)，高频火炬等离子体管道对轴的直角分量应该同时处在一个平面上。信号很明显将按照 $H_z \cos\varphi + H_\varphi \sin\varphi$ 的规律改变。

对放电轴不同距离的测量表明，信号基本上是按照 sinφ改变，因此相应于 TE 波的磁场 H_z 分量在高频火炬等离子体中完全不存在。典型的信号 I 对转动单匝环φ的图像描述在图 9-3。这条曲线对横坐标的波动可以用单匝环解释：曲线的电场分量是与单匝环不理想的形式和导线不完全屏蔽有关。因此，这可以用引用过的数值例子和实验测量来说明。

对于高频火炬放电，在比较弱的趋肤效应时，我们可以写成下列关系：$W_E \ll W_H \ll W \approx W_0$。这里 W_0 是放电的总热功率。还要指出的是，根据式(9-13)、式(9-14)，TM“次生波”对高频火炬放电中能量平衡的贡献，当增加管道的直径和电磁波的频率时，它的变化不大，但同时 TE 波的贡献增长很快。所以在今后讨论强炬放电时应该考虑频率的影响。

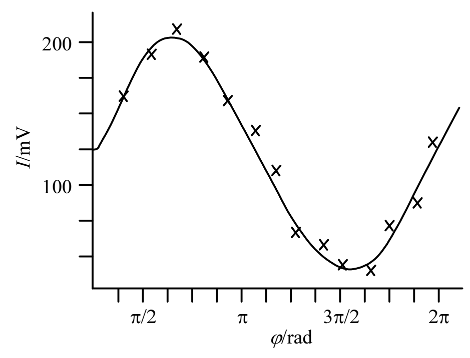


图 9-3　信号 I 与单匝环旋转角的关系(在高频炬放电中)

上述的事实允许我们做出以下结论：在高频炬放电的燃烧中，当考虑电磁波的能量耗散时，占主要地位的是 TM 基波。计算和实验证明，这个结论在很大的放电功率范围内都正确，这些计算和实验都是在弱趋肤效应的条件下完成的。

估计电磁场分量 H_φ和 E_r 传播分量以及它们在高频炬放电中的衰减，都是在弱趋肤效应条件下。这些都是有很大吸引力的，因为这样可以确定在放电中比电导的径向分布，同时也可以说明比电导在转折处和管道的半径 a 相等[25]，同时最大磁场 H_φ处在电导径向区域的转折点，而 E_r 的最大值已在管道的外面，即放电的扩散区域[25]，这强化了这种等离子体放电的非平衡态。可以得出电导的径向分布和电磁场的分量 H_φ和 E_r 在放电管道中是不均匀的，这就是高频炬放电新模型的基础。还应该补充，在文献[26]中证明了，高频炬放电的存在是和直的电磁波跟反射波有关，由此可以得到电场分量沿着放电轴的分布。

当估计等离子体的输运性质时，必须知道电子能量的分布函数。为了这个目的，与文献[27]的马尔根不同，在解玻尔兹曼动力方程时，我们引进了碰撞函数，考虑了电子在等离子体中的弹性碰撞和非弹性碰撞，同时考虑了电子和中性粒子的碰撞仅仅失去了电子能量中很小的部分。忽略空间电荷的影响，可以认为对于所有的其他麦克斯韦分布的粒子的分布函数可以以下面的形式[28, 29]描述:

$$f = C \cdot \exp\left[-\int_0^V \frac{mV\mathrm{d}V}{kT + 2e^2E^2 / 3m\delta\left(\omega^2 + v^2\right)}\right] \tag{9-15}$$

式中，δ 为电子在碰撞时损失的能量份额；ω 为高频场角频率；v 为电子碰撞频率。

分布函数对高频炬放电等离子体管道来说，和麦克斯维分布比较，有一点趋向高能成分[28, 29]。

这理论已经有了实验证明，同时适于振幅调制等离子体(AM-plasma)。高频炬放电在[1，7，9，30]中，是和在这种等离子体中产生很强的声与近声场有关，所以放电的等离子体变得更加趋于非平衡态。

如果用高频炬放电在电极中激发，可以得到振幅调制等离子体，引进这样的电位，等离子体中的电场就按下面的规律变化：

$$E = E_0(1 + m\cos\omega_m t)\cos\omega t \tag{9-16}$$

式中，ω 为高频场的窄带角频率；m 为从 0~1 的调制深度；ω_m 为振幅调制的角频率；E_0 为未激发的电场强度。

流体力学方程组描述了弹性介质运动(等离子体)，并考虑了等离子体的调幅场所给出的能量。由这方程组可以得到波动方程[1]，它们可以估计压力波动以及在

这种等离子体中辐射声波的强度。对于空气等离子体，压力为 10^3~10^4 Pa，T=4000 K，E_0=3 × 10^4V/m，$\omega_m = 300$ Hz,可以得到强度为 30000W/m^2 的近声波。在理想情况下，有 5%~7%的放电功率可以转换成近声波。

我们现在讨论高频放电条件下等离子体化学过程的数学模拟。在耗散水和非水溶液中，目的是得到微氧化金属和其他物质的微粒时，在等离子体发生器的反应室中，模拟溶于微滴的整个路径，或者是在得到有限微粒粉末时，我们可以把它分成 4 个阶段：①搅拌微粒溶液(微滴)，借助于等离子体流；②加热这些蒸发的微粒成“干燥的粉末”；③加热这些“干燥的粉末”到离解的温度；④把这些“干燥的粉末”热离解。

如果这些过程里曾经吸附水或氢化水，就会发生“爆炸”。第一阶段进行地很快，在反应室很短一段进行，并且部分地和第二阶段同时进行，因为第二阶段是限时的(多一些的延伸时间)，这时加热和蒸发微粒到干燥的沉降物，第三阶段进行得更快。当温度超过 1700 K，如果沉降物附着水或氢化水的话，热离解(第四阶段)干燥微粒通常是和爆炸发生在一起。爆炸过程本身也确定了所得粉末成分的粒度测定的特殊性。为了数学地描述这样的等离子体化学过程——为了得到金属氧化微粒[1]，在加工水溶液的微粒(水滴状)时，就要用到水滴运动方程和蒸发方程、动量方程、能量方程、质量方程、气水混合物的状态方程。这个方程组的解，方便我们计算等离子体反应室的温度场和它的尺寸，而且在实验和计算数据中我们到了一致性[1]。

9.2　高频放电等离子体诊断及发生在等离子体中的过程

研究等离子体物理及发生在等离子体中的过程，所应用的方法和手段是低温等离子体诊断[7, 9, 10, 18, 19, 28, 29, 31]。

在论文集[9]中列出了关于利用微波技术、激光干涉、探针及质谱诊断等离子体的数据的方法。微波方法是用来确定在等离子体中的电子浓度和电子与等离子体碰撞的有效频率。利用激光干涉仪的聚焦，可以很准确地估计等离子体在低压(<10^{-1}mm Hg)时的电子浓度。探针法可以根据电子能量测量电子的分布函数，还可以测量电子浓度及在等离子体中的平均能量。在文献[9]中给出了关于利用磁质谱(МИ-1305 型)以及时间飞行谱仪(МСХ-4 型)的一些数据，能够估计等离子体定场的稳定的分子和原子成分，也可以估计等离子体流成分随时间的变化，如在等离子体流和物质相互作用时。在文献[9]中同时阐述了测量等离子体的质谱法基础以及发生在等离子体中的过程。后来，这种方法和激光干涉一起得到了完善和发展。现在我们要详细地探讨这方面的研究和等离子体诊断以及在等离子体中的质

谱测量过程[7, 31]和激光法[32~35]。

应用质谱测量方法(图 9-4)来研究等离子体以及在等离子体中发生的过程，主要是为了分析以下 4 点[36]：

(1) 等离子体流和物质的相互作用过程、热保护材料(主要应用于空间技术)以及确定在这种过程中生成的产物成分；

(2) 高频等离子体、热解材料和燃料(用于空间技术的)以及确定这种相互作用体系的材料成分；

(3) 为了更有效地利用热解材料和燃料，研究发生在等离子体中燃烧和燃料燃烧的过程，同时确定在这个过程中得到的产物；

(4) 研究等离子体和在燃烧热解材料、燃料过程中的产物相互作用的分子动力学和动力学过程。

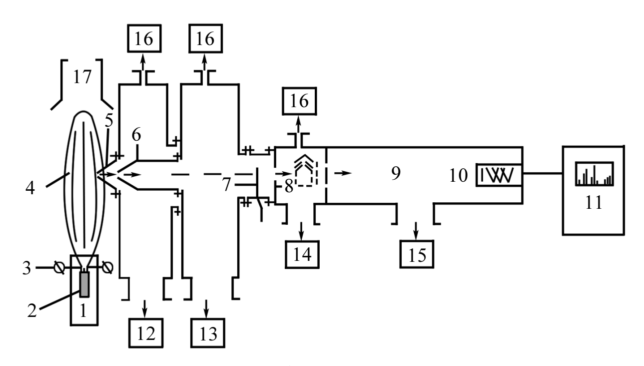


图 9-4　为研究等离子体在大气压下的质谱测量设备

1. 发生器；2. 热解材料的样品；3. 燃烧样品的系统；4. 燃烧热解材料的等离子体；5. 取样锥；6. 扫描仪；7. 阀板；8. 平行光管；9. 时间飞行质谱漂移管 MCX-4；10. 光电倍增管；11. 控制和记录设备；12~15. 设备的差分系统；16. 测压系统；17. 通风系统

设备中的采样系统(图 9-4)，是按照超声速分子流的方法建立的，保证了当这些气体进入扫描仪 6 时质谱仪中大体积气体所必需的工作压力的稳定。在研究高频等离子体和热解材料相互作用时，发生器 1 可以改变高频炬放电发生器的功率。

在低于大气压情况下进行多成分等离子体研究，我们都应用直线的等离子体反应器。我们用空气和氩气作为形成等离子体的气体，高频电容放电反应器(ВЧГ 2-4/27)的电位是借助于外部环形电极得到。

反应等离子体中的取样，是用带 100μm 小孔的石英探针取得。分子流的记录是借助于 400μm 孔的扫描仪，超声速分子流是气体在一个锥形取样管里膨胀形成的。取样管孔和平行光管的距离是 250mm。分子流的进一步标定是在它的有效信号从单色谱出发，经过一个 2mm 的平行光管的孔，然后在通过时间飞行谱(MCX-4)

的电离室时进行的。

凝结态粉末在低温等离子体的物理化学过程中起了很大贡献，尤其是它和物质的相互作用中，相当以下过程：对气体动力学流动中的辐射转移、电荷对体积的分布、化学反应的速度和机制以及流动中的气动性能。

为了研究等离子体中凝结态粉末对时间的动力学变化。一种精选的激光方法是非常理想的，因为这种方法可以确定凝结态细微粒子未受扰动的参数，可以把等离子体看成一个整体[37~40]。

为了确定高频炬放电等离子体管道中的凝结态粉末和等离子体燃烧时相互作用的爆炸成分，曾经设计了一种激光实验设备，它的光学系统如图 9-5 所示。

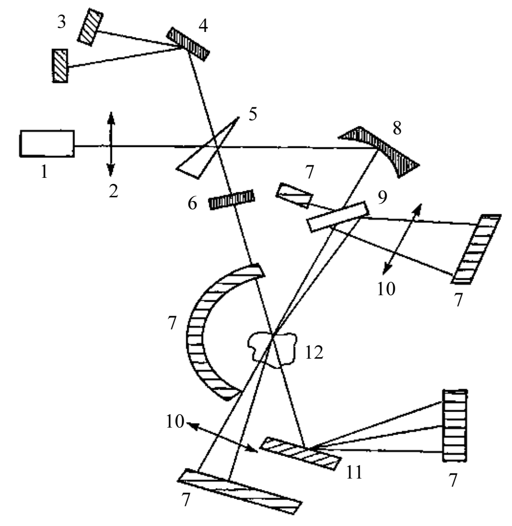


图 9-5　实验设备的光学系统

1. 激光泵；2, 10. 透镜；3. 平面镜；4，11. 折射镜；5. 燃料盒；6. 半透镜；
7. 修正光导；8. 凹镜；9. 分光板；12. 被研究的等离子体

这个实验设备的作用是可以对 16 个光学参数进行平行的记录。这些参数是频率 1~25Hz 形成的等离子体参数，而且记录是把从等离子体开始到分解这段时间进行均匀分割的。为了测试这些等离子体粉末，我们利用了可换的三种染料激光器，作为在染料激光器中的光泵，脉冲激光的频率可以在基频到两倍频变化。形成的辐射是 4~5 条线，这取决于染料溶液的种类，研究激光泵用平行光管准直以 60°对激光辐射，方向对着工作体积。

利用光导把激光折射到接收器，同时这些光导都坚固地固定在工作台上。

在实验过程中，不仅得到了小角度的和完全的显示，还得到了光密度的谱线进程。对完全显示的数据进行整理，搞清楚了在凝结态粒子中，根据粒子尺寸有

两种分布模型的存在。曾经建立了沿着火炬轴线的模式，这是在凝结粒子尺寸增加的方向移动。

9.3　高频放电在实际中的应用

在这一节中，我们要给出一些有关高频放电在实际中应用的综述[1, 7, 9, 32~43]，它们是高频放电在工艺和技术中的应用。为了研究高频等离子体在物理和化学中的应用，曾经专门设计了一种高频等离子体发生器[41]。

在建立低温等离子体物理和化学研究的开始，我们曾经利用高频等离子体，把化合物 MFn 转化成它的粉末氧化物材料[1, 7, 35]。它们是在氢等离子体、空气-氢等离子体以及水蒸气等离子体条件下进行的，进一步把这些研究推广到产生水盐溶液(在高频放电空气等离子体条件下)，容易把它们变成这种材料的金属氧化物粉末和它们的混合物[1, 41~43]。曾经把锆变成二氧化锆，得到很好的实验结果[43]。在高频等离子体的条件下得到粉末产品，必须借助于高频放电调制等离子体的近音场，同时也可以清洗等离子体发生器器壁的内衬，而且能够确定不同粉末的粒度、成分和温度。

高频等离子体可以在制造硅酸盐玻璃的工艺中得到应用[36~38]。我们曾经进行过多成分硅酸盐玻璃生产的特性研究，它们都是在高频放电等离子体中[36]，1000~40000 K 的温度范围内进行的。这就允许我们研究一种新的工艺流程。各工艺流程在耐腐蚀玻璃上形成不同类型的涂层，例如，含多种氟成分陶瓷的填充剂部分地晶体化(硅微晶化)和易熔化(主要是玻璃态)。高频等离子体的表面改性表明，等离子体与高频场对结构的作用表现在加热时刻和熔化分流时刻，与保证玻璃相位的抛光与表面搪瓷结构类型无关[37]。研究表面改性的特殊性表明，在高频等离子体的作用下，在玻璃搪瓷的涂层成为各向异性。和没有进行表面改性前相比，它的结构改变能保证抗腐蚀能力增加 2 倍，而耐磨性增加 5~6 倍。在高频放电等离子体作用下，研究硅酸盐熔融物的分流就可提出一种防止化学设备中玻璃搪瓷涂层的缺陷的工艺[38]。

众所周知，对利用传统的方法去提高许多应用材料的耐用性质(催化、陶瓷化等)已经殆尽，迫切需要新的非传统的途径。根据我们的观点，一个途径是用催化活性的极细粉末替换贵重的好材料(铂、钯)，简单的和复杂的氧化过渡物去代替稀有金属，这些都是从高频等离子体中得到的。这样的一些超细粉末，由于它们的粒子尺寸很小(小于 0.1μm)、比表面积很大(50~500m^2/g)以及特别的相位状态，就具有极高的催化性质，可以很成功地应用在催化过滤器中[39]。这时要指出的是，得到这样超细粉末的过程，在低温等离子体的条件下还研究很少，因此要求进行

全面的讨论。

研究的第一步，是进行在低温等离子体中如何得到超细粉末的热力学模拟过程[43]。这样的平衡成分热力学计算(P=0.1MPa)用于在等离子体化学过程中实际得到超细粉末，在含有 Cu-Ni-Cr-Ce-H-O-N-C 的体系中，在 P=0.1MPa 的情况下，温度范围 500~6000K，分离水盐溶液的混合物，得到超细粉末，而且对于等离子体热导的起始份额在体系中为 50%~80%(质量)(以后都为质量分数)，不管是对空气，或者是对还原的等离子体，还原剂的浓度(H_2、C_3H_8 或者 C_2H_5OH)在这个体系中有 0~10%。在所研究的体系中，金属的总浓度有 5%~20%。这表明在空气等离子体中，所有的携热值都是溶液，另外在相同的条件下，在所研究的体系中提高总的金属浓度 5%~20%，对气体和凝结相位在所有的温度范围中并没有本质的影响。

在所研究体系的等离子体携热值的起始份额中，50%，65%，80%的份额可以用部分空气取代，相应地，H_2>2%，C_3H_8 多于 3.4%和 5%，或者 C_2H_5OH 在起始溶液中多于 5.7%和 8%，都急剧地改变了凝结产物的成分，它们分解水盐溶液。和完全的空气等离子体相比，如在 $T \leqslant 2200$K 时，铜和镍仅仅以金属的形式处于凝结状态，铬在 $T \leqslant 2700$K 时以 Cr_2O_3 的形式出现。铈在 T=2300~3100K 时以 Ce_2O_3 的形式出现，而在 T<2300K 时以 CeO_2 的形式出现。

对于所研究体系中，等离子体携热剂起始份额等于 50%，65%，80%，在起始成分中 H_2 的份额增加到 1%，1.5%，1.9%，C_3H_8 的份额增加到 2%，3%，4%，或者是引进 C_2H_5OH 到起始溶液中达 4%，6%，7%，就可以导致在凝结相中这些元素都处在金属的形式和金属氧化物的形式。如铜，当 T=1800~2200K 时以纯金属的形式出现，当 T=1000~1800K 时以 Cu_2O 形式出现，当 T<1000K 时以 CuO 形式出现。

因此，所进行的热力学分析要求弄清楚超细粉末的可以控制凝结产物的新机制，这就可能需要选择还原剂的类型(H_2，C_3H_8 或者 C_2H_5OH)，空气/还原剂的起始状态，选择过程和应用淬冷的温度范围，这些产物是用等离子体化学过程加工水盐溶液和稀有金属，得到所要求成分和物理化学催化性质的超细粉末。

考虑了热力学计算的结果，在高频放电等离子体的条件下，我们得到了第一批超细粉末的样品。它们是为了生产催化过滤器(600mm × 300mm × 80mm)，而且在西伯利亚制氮厂的搪瓷器皿车间进行了很长时间的工艺实验[39]。这些实验的结果表明，有害的混合物(甲酚油、熔煤炸药)的气体排放物的清洁程度在 94%~99%。催化过滤器的连续工作的平均寿命为 400~700 个昼夜，而它们的价格比用钯制成的催化过滤器的价格低 1/5~1/7。这证明，利用这种用等离子体方法得到的催化活性超细粉末可以代替贵重优良金属(铂、钯)，用于有效清洗搪瓷炉的排放气体和有害及有毒混合物，具有生态前景。

第 10 章　模拟氩硅烷高频等离子体的化学成分

模拟非晶氢化硅膜的生长过程(a-Si:H)，是研究分解含硅气体机制的有效手段，而且这种方法可以优化相应的工艺过程。这种薄膜是用等离子体化学方法得到的，控制薄膜的性质，就必须知道在气体放电进行过程中的物理化学知识。取得非晶氢化硅薄膜的传统方法基本上是把气体状态的硅材料沉积，然后在高频的电容放电等离子体中得到分解的硅烷。

最近，我们对一种系统非常感兴趣，它基本是用射流法，让一些分离的产物经过一个喷管到基片[1,2]。这里有各种分解硅烷的方法。

表 10-1　化学反应和速度常数

反应序号	过程	常量/(cm^3/s)	反应序号	过程	常量/(cm^3/s)
R1	$Ar+e\longrightarrow Ar_m+e$	3.1(−11)	R20	$SiH_3+SiH_3\longrightarrow SiH_4+SiH_2$	1.5(−10)
R2	$Ar_m+e\longrightarrow Ar^++2e$	3.65(−3)	R21	$SiH_3+SiH_3\longrightarrow Si_2H_6^{**}$	1.0(−11)
R3	$SiH_4+e\longrightarrow SiH_2+2H$	3.0(−11)	R22	$SiH_3+Si_2H_5\longrightarrow SiH_4+Si_2H_4$	1.0(−10)
R4	$SiH_4+e\longrightarrow SiH_3+H$	3.0(−11)	R23	$SiH_3+Si_2H_5\longrightarrow Si_3H_8$	1.0(−11)
R5	$SiH_4+e\longrightarrow SiH_2^++2e+2H$	2.0(−11)	R24	$SiH_3+Si_2H_6\longrightarrow SiH_4+Si_2H_5$	3.27(−11)
R6	$SiH_4+e\rightarrow SiH_3^++2e+H$	2.0(−11)	R25	$SiH_2+H\longrightarrow SiH+H_2$	7.96(−13)
R7	$Ar+e\longrightarrow Ar^++2e$	1.0(−13)	R26	$SiH_2+Si_2H_8\longrightarrow Si_3H_8+H_2$	1.20(−10)
R8	$SiH_4+e\longrightarrow SiH+H_2+H$	9.34(−12)	R27	$Si_2H_3+H_2\longrightarrow Si_2H_5$	1.70(−10)
R9	$SiH_4+e\longrightarrow SiH_2+H_2$	7.19(−12)	R28	$Si_2H_4+H_2\longrightarrow SiH_4+SiH_2$	1.00(−10)
R10	$H_2+e\longrightarrow 2H$	4.49(−12)	R29	$Si_2H_5+H\longrightarrow Si_2H_4+H_2$	1.00(−10)
R11	$Si_2H_6+e\longrightarrow SiH_4+SiH_2$	2.86(−10)	R30	$Si_2H_6+H\longrightarrow SiH_4+SiH_3$	7.16(−10)
R12	$Si_2H_6+e\longrightarrow Si_2H_4+H_2$	1.23(−10)	R31	$Si_2H_6+H\longrightarrow Si_2H_5+H_2$	1.43(−10)
R13	$SiH_4+H\longrightarrow SiH_3+H_2$	2.53(−12)	R32	$Si_2H_6^*\longrightarrow Si_2H_4+H_2$	5.0(6)c^{-1}
R14	$SiH_4+SiH_2\longrightarrow Si_2H_6^*$	1.0(−11)	R33	$Si_2H_6^*+Ar\longrightarrow Si_2H_6+Ar$	5.00(−10)
R15	$SiH_4+SiH\longrightarrow Si_2H_3+H_2$	1.7(−12)	R34	$Si_2H_6^{**}\longrightarrow SiH_4+SiH_2$	2.3(7)c^{-1}
R16	$SiH_4+SiH\longrightarrow Si_2H_5$	2.5(−12)	R35	$Si_2H_6^{**}\rightarrow Si_2H_4+H_2$	2.3(7)c^{-1}
R17	$SiH_4+Si_2H_5\longrightarrow SiH_3+Si_2H_6$	5.0(−12)	R36	$Si_3H_8+H\longrightarrow Si_2H_5+SiH_4$	2.17(−11)
R18	$SiH_4+Si_2H_4\longrightarrow Si_3H_8$	1.0(−10)	R37	$Si_3H_8+SiH_3\longrightarrow Si_4H_9+H_2$	1.0(−11)
R19	$SiH_3+H\longrightarrow SiH_2+H_2$	1.0(−10)			

在本工作里，我们讨论在高频电容放电的 Ar 等离子体中分解硅烷的动力学，首先经过喷嘴，在预先加热的基片上提取分解产物[3]。在放电活性区中，等离子体放电化学反应动力学是和自由电子动力学紧密相关的，电子轰击的最大影响是触发分子离解、电离等化学反应的首要因素。由于 Ar 等离子体的存在，添加了电子能量离解 Ar 和形成亚稳态 Ar 的通道。这时，电子和激发离子的碰撞使得后者的能量交给电子，导致出现补充加热电子能量的方式(跟外电场加热一起)，这时部分的能量(是用于激发的)又可以回到电子。所以按电子的能量分布函数，电子吸收到比激发时更多的能量，这些能量在碰撞以后就重新分布，因为超弹性碰撞的截面随着电子速度的下降而增加。这过程导致了低能量电子转移到高能量区域。我们必须考虑电子和亚稳态离子 Ar_m 超弹性碰撞的影响(它的激发的阈值接近于 11.6 eV)和硅烷分子(它的振动激发阈值接近 0.15 eV)对电子的能量分布函数。

表 10-1 列出了 R1~R7 这些反应，它们是在外加电场为 $E/N>10^{-18}\text{V}\cdot\text{cm}^2$ 到 $E/N<10^{-14}\ \text{V}\cdot\text{cm}^2$ 范围，根据能量分布函数计算而得的[4]。计算的实现基本上是解玻尔兹曼动力方程的数值，按能谱并且根据球谐波展开，电子触发的反应截面取自文献[5]，[6]。数值模拟的结果显示图 10-1 和图 10-2，工作条件是硅烷分压 $P = 0.12\text{Torr}$，温度 = 300K，发生器频率 = 13.56MHz。反应 R1 和 R4 相应于产生硅和硅烷，同时它们是考虑了离解总截面和硅对中性残余截面。为此，在能量分布函数里，考虑了硅的完全离解，计算硅的分离速度，是由硅的完全分解截面计算出的电离截面，对中性残片离解，既然每一次离解都形成了离子碎片，离解又是完全的分离，所以这就可以考虑 R5 和 R6 的反应。产生硅原子团的补充途径是消除在硅分子中的氩亚稳态原子

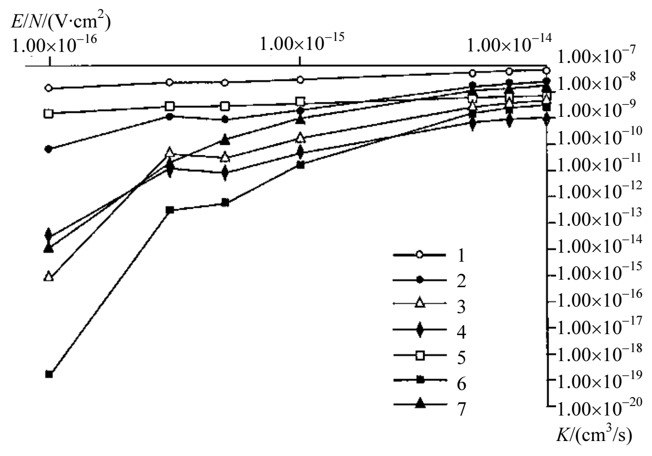


图 10-1　速度系数与 E/N 的关系

1. Si 的振动激发；2. Si 的完全离解截面；3. Si 的离解电离；4. Ar 的激发；5. Ar 的反激发；6. Ar 的离解；7. 硅对中性残片的离解

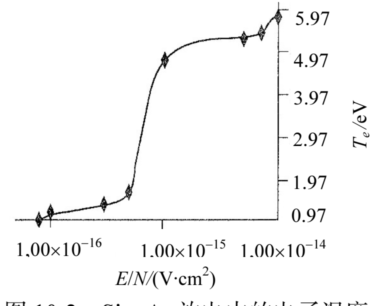


图 10-2　Si，Ar 放电中的电子温度

$$Ar_m + SiH_4 \longrightarrow SiH_3 + H + Ar$$

$$Ar_m + SiH_4 \longrightarrow SiH_2 + 2H + Ar$$

当压力=0.1Torr，亚稳态氩原子浓度是 $10^{15}m^{-3}$ 时，这些过程的速度常数大约是 $5\times10^{-10}cm^3/s$。所以这就在量级上和硅被电子轰击后的离解速度一致[7]。

对于硅、氩气的气体混合物，在 $E/N>10^{-15}$ V·cm^2 时电子的平均能量小于纯粹的硅等离子体的电子温度，而在 $E/N<10^{-15}$ V·cm^2 时又高过了它[5]。所以在 Ar 放电中，Ar_m 超弹性碰撞使得电子能量分布函数高能部分的改变越多，E/N 就会越小。

在圆柱几何情况下，进行了物理化学数值模拟。它们的特性参数 R 为圆柱半径，L 为圆柱的长度。这圆柱位于两平行电极之间(L=2.5 cm, R=0.65 cm)。计算是在硅分压 P=0.12Torr，温度 T=300K，频率=13.56MHz 的条件下。

在考虑上述讨论的气相过程时，我们仅限于扩散与对流转移的过程。对于这种情况，化学动力学方程组是

$$\begin{aligned}&\frac{\partial N_i}{\partial t}+u\nabla N_i=\nabla\left(D_i\nabla N_i\right)+f_i\\&f_i=\sum_j N_j\left(n_eK_{ji}+\sum K_{jli}n_i\right)-N_i\sum\left(n_eK_{ij}+\sum_l K_{jli}N_l\right)\end{aligned}\tag{10-1}$$

式中，k_{ij} 为在感应电轰击过程中的速度常数；K_{jli} 为化学反应的速度常数；D_i 为扩散系数；N_i 为每一个 i 成分的浓度；u 为水力学速度。当无限长度的圆柱渐近时，在圆柱坐标系统里，剩下的仅仅是径向分量，式(10-1)具有以下形式

$$\frac{\partial N_i}{\partial t}=D_i\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial N_i}{\partial r}\right)+f_i\tag{10-2}$$

为了使方程组闭合，一定要给出边界条件和各种过程的速度系数，对于方程式(10-2)来说，考虑到接近于沉积表面有一个浓度跳跃，这时边界条件可以写成

$$-D_i\frac{\partial N_i}{\partial r}\bigg|_{r=R}=\frac{s_ic_i}{2(2-s_i)}N_i\qquad\frac{\partial N_i}{\partial r}\bigg|_{r=0}=0$$

式中，$c_i=2\sqrt{2kT/\pi m_i}$ 为成分 i 的热速度；s_i 为第 i 种离子的沉积系数。R_8～R_{37}

的系数和反应速度系数列在表 10-1 中，这些数据取自文献[8]、[9]。例如，对 SiH_3，Si_2H_5，s_i =0.15；对 SiH，SiH_2，Si_2H_3，Si_2H_4，s_i =1。对于其他成分的沉积系数等于零。在计算 H，Si_2H_4，$Si_2H_6^{**}$，$Si_2H_6^{*}$的浓度时，由于反应速度很高(如反应 R32~R35)，它们的扩散可以不考虑，H_2，Si_2H_6，Si_2H_8 的扩散也可以不考虑，因为在它们和壁相互作用时，没有考虑它们的浓度改变[9]。应该指出，对于许多成分的密度平衡值，在过程中没有发现密度增长。

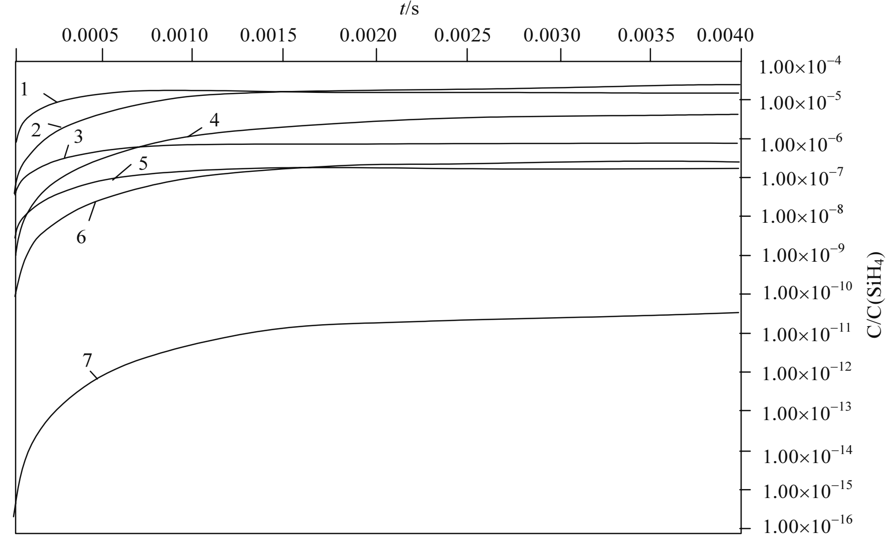


图 10-3　反应器体积内，多种成分的浓度与甲硅烷的浓度之比和时间的关系

放电参数不变 1. H; 2. SiH_3; 3. SiH_2; 4. Si_2H_5; 5. SiH; 6. Si_2H_3; 7. Si_2H_4

我们计算了电子感应反应中的速度系数和在解化学动力学方程组时所得到的化学平衡浓度与时间的关系并将其表示在图 10-3 中。

结　　论

计算出感应电子轰击反应的速度系数，由数值模拟得出并确定了等离子体成分的化学平衡值。这些在平衡情况下最后的浓度是在过程 2～3μs 得出的，这时间大大小于在等离子体发生器中停留的时间，我们估计停留时间τ约为 0.15s。以上得到的结果与我们实验的数据和其他实验者的数据吻合得很好。

第 11 章　带超声速气流的辉光放电等离子体发生器

辉光放电的不稳定性一般可以分成两种形式：近电极区域的不稳定性和正柱的不稳定性。按照惯例：在一个区域出现不稳定性也会激发另一个区域的不稳定性。在个别情况下，也可以观察到与这种惯例偏离的情况(如在正柱的逆向放电)，随着压力的提高，也提高了产生正柱不稳定性的可能性，就如在近电极区域一样，增加了它们的相互影响。在泵送超声速气体的条件下，在放电区提高压力可以提高放电稳定性。因为相应的超声速流组合时，气体粒子的分布使得近电极区放电处于一个压力下，而正柱处于另一个压力之下。因此，当利用超声速流时，出现了对每一个区域都有一个自己放电的理想条件。

同样在超声速气体辉光放电中，也还存在着另一些优点：①超声速流保证很快地在放电区域更换气体；②由于超声速流在喷管中的气动冷却，出现了在工作气体单位质量投入更多的有效能量的可能性；③超声速流动允许在电极之间的空间建立不均匀的气体粒子分布，既有沿流动轴向的，也有横向的。这些是不可能在亚声速流中发生的。

文献[1]中研究过在空气超声速流中的横向辉光放电。如果在经过超声速喷管方向上，放电室中流动的空气保持比较低的压力，在形成的焓值射流中就可以点燃横向的放电。在放电伏安特性中，由环氧树脂做的喷管截面的临界直径为 2.1mm，研究过它的压力和外形、流动的滞点温度。在实验中，如果电极处在流动的外面时，放电绕过气流。当点燃电极时，里面就开始放电，在流动中燃烧，但是，同时在流动中很明显出现了密度的跳跃及强扰动。为了去掉这种扰动，文献[1]利用板状电极，用热电偶测量温度的结果表明(这些热电偶是放在专门的外壳上)，在这个放电室里可以观察到空气温度和投入放电的电弧功率的关系成正比，相当于每瓦提高 0.8℃，而且在工作中推断，30%的功率是在加热气体。但同时也出现了由电极而产生的放电跳跃，导致可能消除流动，从而就改变了这个估计。

另外，在超声流气体中应用辉光放电的另一个方向是，为在超声速流中泵送激光，进行预加热(约 2×10^3 K)，然后在超声速喷管中绝热膨胀而冷却。在绝热膨胀中产生了气体温度下降现象，就使亚稳态水平的数量产生冻结。由于这个结果就出现了反转振动态(或者是另外的态)，根据这个原则，就成为气动激光的工作原理[2,3]。文献[4]中报道过超声速电离 NO 激光器。在超声速流中的电离放电是在两个电极间激发的，下面的分段电极是 $300\times240\text{mm}^2$，由 332 个铜销钉组成，直径

为 12mm，放电由电子束控制。在这个工作中也提到，超声速流的不均匀性对放电稳定性有很大的影响，同时还有密度跳跃边界以及声学的扰动。特别有希望作为电极环节的是带中心体的环形轴对称喷管。

根据在这些喷管里辉光放电所得的实验结果，可以应用于相应的不同目的的放电室，就可以确定在这个领域里科学研究的现实性。在文献[5]中放电室是一个轴对称的带圆柱中心体的微型喷管，见图 11-1。这种放电室的伏安特性是下降的，见图 11-2。

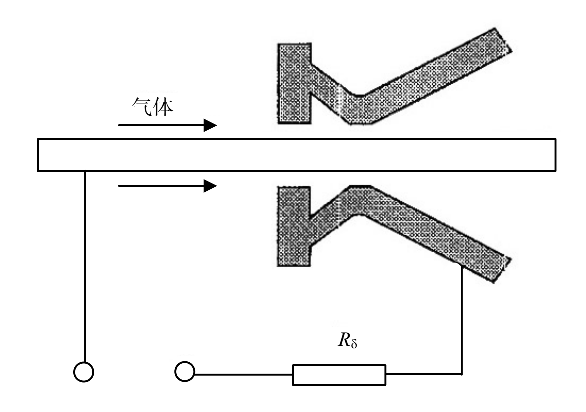


图 11-1　带着超声速流动气体的放电室

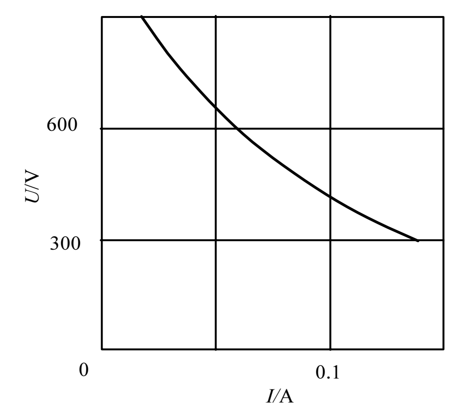


图 11-2　带着超声速流动气体的放电室伏安特性

研究在超声速流中的放电实验的设备包括电源、气源、真空系统、放电室及测量仪表，实验设备的主要系统如图 11-3 所示。放电室由环形轴对称的喷管(阳极)以及作为阴极的中心体组成，这种放电室存在的主要问题是如何减少电极环节的过热。有两种办法可以解决它：减少电极的放电密度或是加强传热。

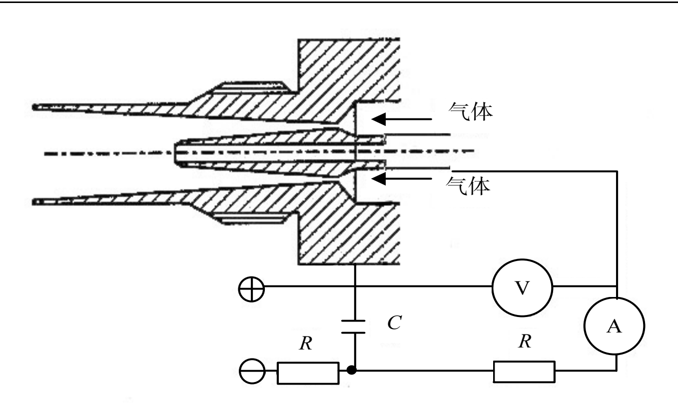


图 11-3　电极及主要的电系统

第一个办法通过在阴极物体上镀厚约 20μm 的镍来实现。此阴极具有最小的电位降，在空气里辉光放电时，U_k 接近 200V。由于流过的气体很稀薄，而且处在有电极的条件下，在空气中导热既困难，又不够有效。所以在阴极处的功率密度特别强，加大功率会导致放电性变坏，因为大电流会把阴极损坏。所以冷气体流经过有通过中心体的孔道，就能促进阴极的冷却。但是这个气流会在中心体的端部提高压力，影响放电特性，因为那里的放电会向喷管的临界截面方向靠近。

图 11-4 表明这种氮气中的放电伏安特性[6,7]。可以得到，在这种放电室里，带着孔的中心物体的伏安特性几乎是完全水平的。同样条件下，带孔的中心体放电电压比不带孔的中心体高出 120V。放电电压的提高可以用在更高气体密度的区域有更高的放电运动来解释。另外一个有效冷却阴极的方式是提高材料的热导。在这种情况下阴极中发出的热可以流向气体压力更高的区域，这时在这个区域的传热情况会更强些。为了研究这个现象，曾经进行了一个专门的实验，在由铜和青铜制成的中心体的表面上镀一层厚度为 20 微米的镍，它可以保证阴极过程的同电位，铜的热导系数比青铜高 4 倍。图 11-4 给出了应用这种中心体的放电效果(曲线 a、b)。很显然，如果电压增加，铜制中心体的放电电流会减少但不大(曲线 a)。同时对青铜的伏安特性是下降的。这种在伏安特性上的差别，很显然可以用阴极不同的传热状态来解释。

由于用青铜做成的阴极的热传导不好，所以在同样条件下，阴极的温度将高于在大电流区域放电电压低的。

在一般的情况下，电场强度在这种放电室里随着气流的方向发生改变，这是因为气流增加了电极之间的距离以及横向流动。引进电场强度 E/N，看起来是一个坐标复杂的函数，因为沿着气体流动方向的气体浓度 N 改变是非线性的。但是在研究的放电室里，电极的中间距离要比放电室的长度小很多，可以认为电场强度可以由径向分量 E_r 来决定。因为开始的放电是发生在最大 E/N 值的区域，然后

随着电流的增加，它们就向邻近的区域发展，所以找到 E/N 在电极空间的分布是很有意义的，尤其是在没有放电的时候。作为第一次近似，对这种电极系统的电位分布，可以以下述方程式来表达

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\frac{\partial \varphi}{\partial r}=0 \tag{11-1}$$

相应的边界条件是

$$\varphi=\frac{1}{\ln\left(r_a/r_k\right)}\left[\left(\varphi_a-\varphi_k\right)\ln r-\varphi_a\ln r_k+\varphi_k/nr_a\right] \tag{11-2}$$

式中，φ_a，φ_k，r_a，r_k 是阴极和阳极相应的电位跟半径。为了在带中心体的气动喷管中，确定气动函数的分布 $N(z)$，可以计算 $E/N(r, z)$。在表 11-1 列出了实验中对于一种电极的二维分布 $E/N(r, z)$。很显然，最大的 E/N 是在靠近阴极内端，也正是放电的地方，实验以后在阴极表面留下了的放电痕迹证明了这一点。如果改变喷管的角度，就可以导致沿着阴极表面，气体粒子浓度 N 分布的改变。由盖那定理，正常电流密度 $\frac{j_k}{N^2}=\text{const}$，其中，$j_k$ 为阴极电流密度，得到，如果改变 N，就大大改变了沿着阴极的电流密度。因此如果放电开始是产生在 E/N 具有最大值的气体低密度区域，随着电流的增加，阴极斑就可能沿着气流向上延伸。

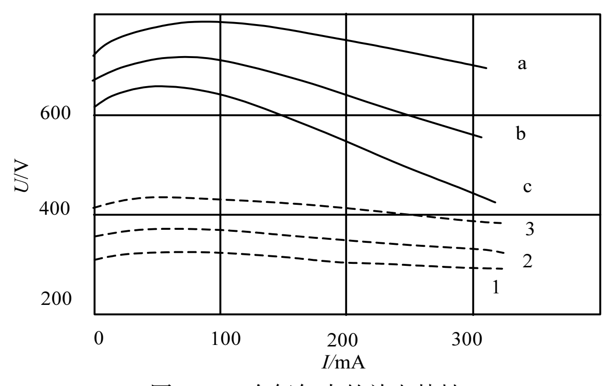


图 11-4　在氮气中的放电特性

实线：a. 带孔的铜阴极；b. 带孔的青铜；c. 不带孔的铜。虚线：突然膨胀的喷管，镀镍的铜阴极；

1 . 放电室进口处压力为 1×10^5Pa；2. 进口压力 2×10^5Pa；3. 进口压力 3×10^5Pa

表 11-1　E/N 在放电室中的二维分布（单位：10^{-17}V · cm^2）

$\frac{r-r_k}{r_a-r_k}$	$\frac{z}{z_0}$					
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
0	33.8	54.8	62.4	68.8	74.7	80.3
0.2	31.7	50.2	53.7	54.5	52.9	53.0
0.4	30.0	46.6	47.9	46.5	43.2	37.8
0.6	28.5	43.6	43.6	41.3	37.5	30.9
0.8	27.3	41.2	40.2	37.4	33.5	26.8

为了研究喷管几何形式对放电性质的影响，曾经运用圆柱表面的喷管，突然膨胀为喇叭形。带着增加的进口压力，这种放电的伏安特性呈下降趋势，尽管在大电流区域(300mA)有可能是增长的趋势，见图 11-5。这样的放电行为可以用以下方式解释：在气体超声速放电室里，中间电极之间的距离大约 1 mm，放电很困难。因为靠近阴极的过程决定了电流的分布是正柱，导致在不同的阴极表面放电局域化，而且这取决于放电室压力的分布。根据盖那定律，随着压力的增加，放电是向流动的下流移动，因为这时在阴极上的电流密度增加了。对于突然膨胀的喷管，伏安特性曲线(图 11-4、图 11-5)是水平的，而且所达到的最大电流不超过 400mA。

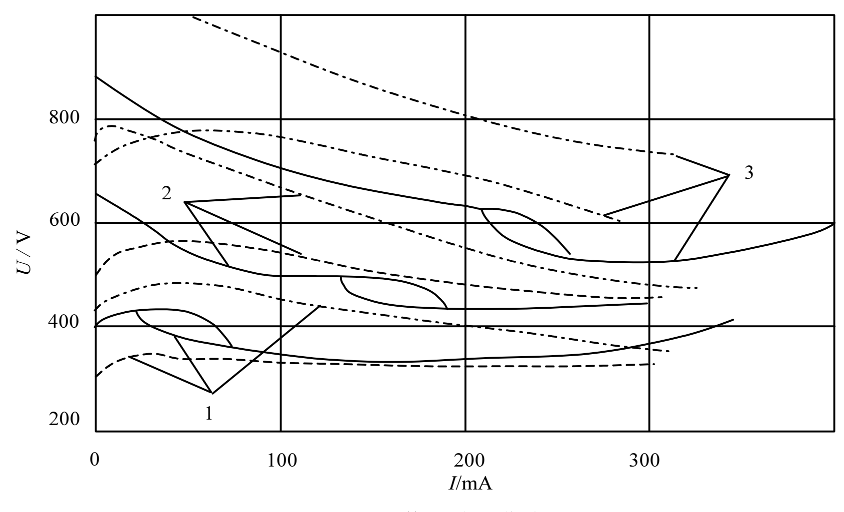


图 11-5　伏安特性曲线

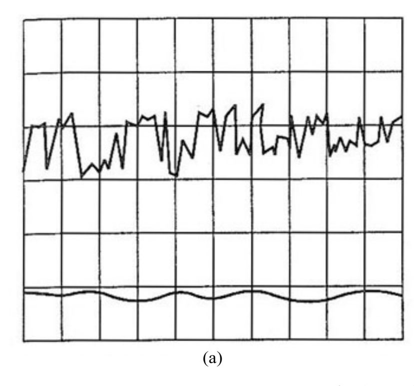
在空气中突然膨胀的喷管中(实线)，在空气的锥形喷管中(虚线)，在氮气的锥形喷管中(点划线)

(1，2，3)的表示见图 11-4

在这种情况下，在不同压力下放电基本上是一样的，而且在电极表面放电也不发生大的移动，所以在伏安特性中就存在“滞后”的支流。在支流前小电流区域里伏安特性是下降的，在大电流范围内支流后的放电伏安特性是水平的。伏安特性存在水平段，可以用阴极面积的增加来解释：因为阴极被放电占住，而且可以把放电移向锥形截面。支流的存在可以这样解释，当电流增大和减少时，放电沿着电极表面的运动是不一样的。在增加电流时，放电的移动是向流动上方的，所以要求更高的电压，比减少电流时维持电压要大[8]。

当利用锥形喷管时，所达到的电流是 500～600 mA。考虑到近电极损失，放电中的比能耗达到 250 J/g，应当指出的是，放电电压的增加是随进口压力的增加而增加的。这可以用两个因素的相互作用来解释：①增加进口压力就导致了放电区域中的压力增加，而且这区域放电是在开始时低压下实现的；②随着压力的增加，根据盖那定理，在阴极上电流密度就会增加，为了保证在同样的电流情况下放电，要求阴极面积小一些，放电就会向流动下方移动，也就是增加进口压力是必要的，相应地也增加了放电区的压力。

在超声速流中，辉光放电不稳定性的发展，电流和电压的脉动具有很大的意义。在图 11-6(a)中，列出了在氮气中放电的电流电压典型的波形图，条件是锥形喷管、振荡频率约 20kHz，电流振荡幅度是 15mA，或者是电流的 25％。在大气压空气中放电的脉动性质就复杂一些[图 11-6(b)]，而且放电不是那样的稳定，在电流的脉动带着 20kHz 频率时，还要加上更高频的脉动，频率为 50kHz，幅度 25mA，所以最后的波形图具有复杂的形状。这一点从示波器可以很明显地看出来。电压的幅度是 10～15 V，而且电压在电流脉动的反应下带着一些滞后(约 10^{-5}s)。随着电流的增加，更高频率的脉动就消失了，放电就变得比较稳定，脉动的幅度也减少了[9]。


(a)

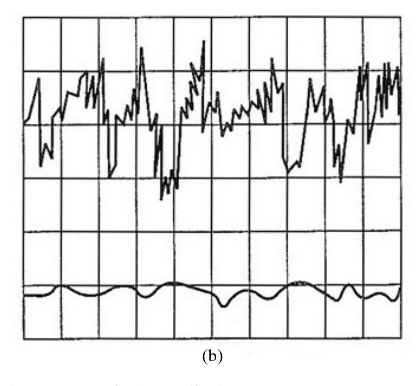

(b)

图 11-6　电流脉动(左曲线)和电压脉动(右曲线)

(a) 氮气放电；(b) 空气放电

锥形喷管，电流 100 mA；时标 0.2 ms，电压标 100 V，电流标 25 mA

这些脉动的产生也是很有趣的，对它们的解释可以用如下方式。如前所述，小电流的阴极斑是处在阴极的端部，电压不变的情况下，随着电流的增加，阴极斑向流动的上方移动。等到阴极斑保持一定的环形状时，这时相应于电压不变，随着电流的增加产生了以环为形式的不连续地增加阴极斑，而且在阴极上形成一定的楔形形状。这时整个放电电流都收缩到一定的部件，电流增加，电压减少，当达到某一个数值，即放电已成为不可能时，在这个楔形上的放电变暗，电流减少到以前的数值，电压也回升，一切都恢复。这也被电流沿着阴极分布的计算证明了。如果在阴极上的电流密度是正常的，就应该服从盖那定理，在阴极上的电流密度是和压力 P^2 成正比。电流随着阴极斑长度 x 的关系可以用下面公式表示

$$I(x)=\int_0^x j\left[p(x)\right]\mathrm{d}S(x) \tag{11-3}$$

图 11-7 列出了在阴极上电流与阴极斑长度的关系，图中条件为中心体长度 6mm，角度 19.4°和三个不同的进口压力。中心体在临界截面的直径是 3mm，端部直径是 1mm。盖那定理的常量 C 在这里取 240 mkA·cm^{-2}·Torr^2 (1Torr=1mmHg=1.33322×10^{2}Pa)。电流跟 x 的关系曲线非常陡。例如，在放电沿着流动方向 5mm 时，电流增加了 2 倍。

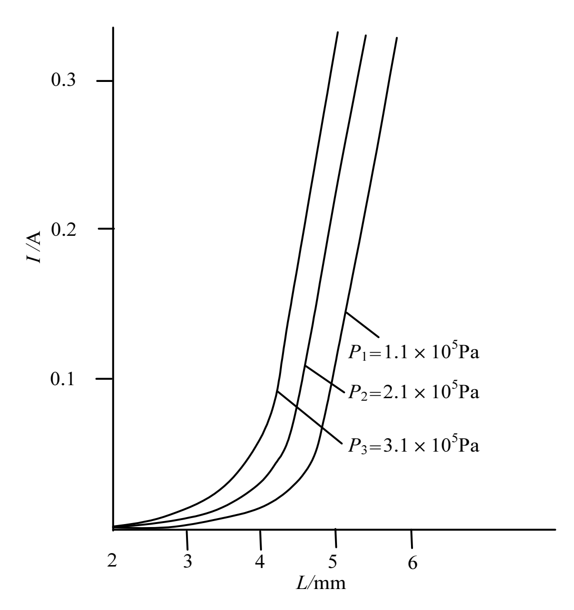


图 11-7　电流沿着阴极斑的长度分布，三个进口压力

在辉光放电中，提高比能量投入的最关键的限制是气体的过热，因为它导致发展的不稳定，而且减少不均匀性的程度。当比能量投入不是很高时，在维持气体温度要求的范围内，允许泵送气体经过放电区。但是在亚声速时，进一步提高放电功率就会导致热堵塞，或者是过热离解不稳定。所以在辉光放电的条件下，提高比能量投入有希望的前景是，实现超声速泵送气体。在扩大的超声速喷管的领域，组织这种放电可以减轻上述的限制。在连续放电的工作情况下，放电室阴极冷却就产生了一定的困难，这和阴极尺寸很小有关系。从阴极上引出热量可以有两种途径，一种是用沿着中心体的气流及它的热导，过热阴极首先会导致发展放电不稳定性或者是阴极熔化，放电不稳定在提高压力时也同样存在。

在这种等离子体发生器中，我们应用脉冲或周期的供电，就可以工作在无 He 混合物中或者在提高压力的情况下。我们研究了带着造型中心体的环形轴对称微型喷管，下面将给出一些实验结果。我们分别在脉冲周期和连续的工作状态下分析了阴极的热状态。

放电室和它的电系统在图 11-8 中显示。工作气体经过电热风炉加热到 370~420 K，然后送到微喷管的储气罐，在储气罐里测量气体的进口参数——温度和压力。在带中心体的环形轴对称喷管里，气体被加速到超声速度。锥形中心体作为阴极，喷管作为放电的阳极。超声速的扩压器可以保证气流的阻滞，同时记录喷管后和扩压器的压力。放电的电流和电压在连续工作时，电源供给电极的是常压。

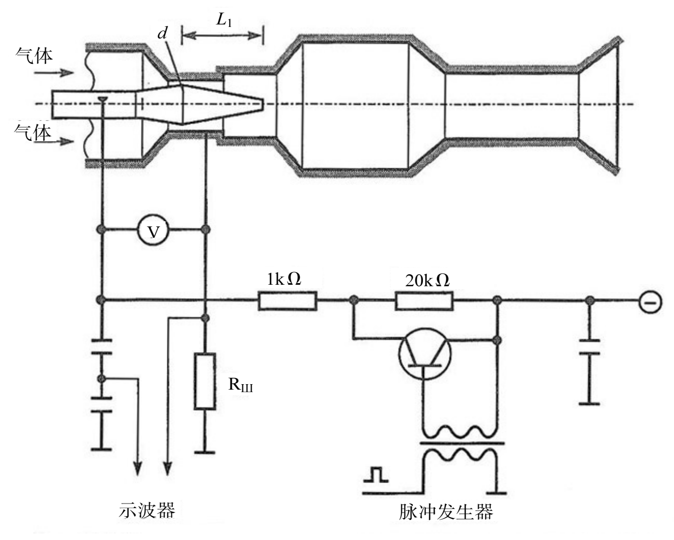


图 11-8　放电室及其电路系统

在超声速喷管中的放电特性主要取决于电极几何形式，在一定情况下，它也

作为形成超声速流的手段，同时决定放电区压力的分布。在改变进口压力时，就产生了放电区域沿着电极的运动；在提高压力时，放电就向中心柱的孔(底端的孔)靠近，在降低压力时，放电就沿着电极向流动的上流移动。带着凸台的喷管(图 11-8)由于存在尖角，就增加了电场强度，而且在突然膨胀区造成气体稀薄，导致形成放电区域的上边界。这种放电室连续工作时对进口压力的放电伏安特性见图 11-9。

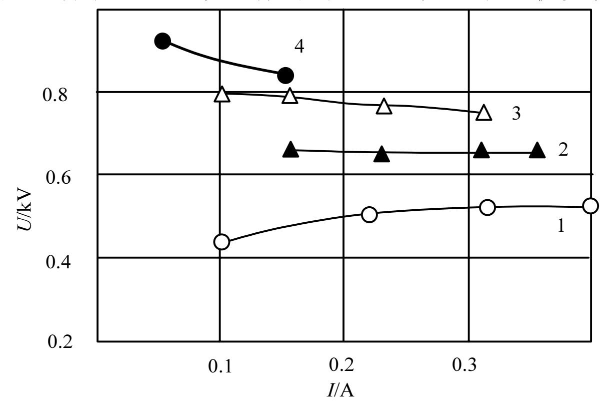


图 11-9　在空气超声速流中的放电伏安特性($T_{进口}$=373K)

1. $P_{进口}=1.1\times10^5$Pa；2. $P_{进口}=2.05\times10^5$Pa；3. $P_{进口}=2.8\times10^5$Pa；4. $P_{进口}=3.2\times10^5$Pa

很明显，随着压力的增加，伏安特性是倾斜的；在放电室进口压力为 2×10^5Pa 时放电的伏安特性变成水平；在高压情况下下降。同时，如果放电的伏安特性是水平的话，压力则取决于具体的放电室几何形状。

电流的极限值决定放电不稳定性的发展。随着压力的增加，极限值减小。因为泵送气流压力足够高(马赫数 $Ma\geqslant3$)，电流的增加和阴极本身的过热发展了不稳定性。如果它不能跟电极上的发热平衡，阴极表面的携热是靠气流或热导带出。如果在进口压力为 10^5Pa，放电电流接近 500mA 时放电稳定；如果气压 $P_{进口}=4\times10^5$Pa，电流相应为 150mA。这一点可以这样解释，在同一个电流时，随着进口压力的减小，增加了阴极斑的面积。如果电流的增加是在不改变压力的情况下，放电就会沿着阴极向流动上方传播。既然在阴极的电流密度是和 N^2 成正比，这里 N 为气体粒子密度，大部分电流都是流经一个地方——阴极截面，截面足够大，热携量就会增加。

随着压力的增高，放电就向中心体端部移动，这里阴极的截面比较小，电流密度增加时发出的热会导致阴极材料熔化，因此阴极的热状态成为对放电极限特性最重要的影响。就像我们做过的估计表明，沿着阴极到喷管临界截面前，在高压区的携热主要是靠热导。我们用下面一个近似的方法来描述气流中在喷管的超声速部分的携热，它的热平衡方程以一维近似写成

$$Q(x) = -\lambda F(x)\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} \tag{11-4}$$

式中，λ为中心体材料的热导系数；$F(x)$为阴极的截面面积；$Q(x)$为在阴极段中发出的热功率。在计算的开始我们采用中心体的末端，认为$Q(x)$有以下的形式

$$Q(x) = U_k I(x) \tag{11-5}$$

式中，$I(x)$为流经阴极面积的总电流，阴极是从中心体的末部到 x 坐标的某个点:

$$I(x) = \int j_H\left[p(x), T(x)\right]\mathrm{d}S(x) \tag{11-6}$$

式中，$S(x)$为在放电室中被中心体占有的表面积。气体的压力是沿着放电室而变化的。在放电室分布的气体压力一维近似可以根据气动函数表(表 11-1)决定，由盖那定理就可以得到 $j_H = N^2 \cdot const$。这里认为在阴极层，气体的温度大约等于阴极温度，这样 J_H 就可以认为是气体压力和阴极温度的函数。相应于一定的中心体的部分：

$$j_H(x) = j_H\left[p(x), T(x)\right]。 \tag{11-7}$$

式中，j_H 为中心体坐标的函数，它很依赖于中心体与喷管组合的几何形状。假定到临界截面的携热的功率正比于在临界截面中心体的温度 $T_{\mathrm{k}p}$ 和气体进口 T_r 的温度差，即

$$Q_r = K\left(T_{\mathrm{k}p} - T_r\right) \tag{11-8}$$

式中，K 为比例系数。由方程式(11-4)~式(11-6)就可以得到，相对于中心体温度 $T(x)$ 的非线性积分微分方程。它只可以求解数值。

图 11-10 列出了对于三个不同压力的计算结果 $T(x)$[10]。很明显，随着进口压力的增加，在同样的电流情况下，阴极温度越来越高。当在满足阴极正常电流密度情况下，对于每一个电流值，随着压力的增加，要求阴极的面积要小一些，同时就伴随着在阴极上发热密度的增加，根据上述图 11-10 可以决定对每一个气压的电流极限值。在进口压力 $P_{进口}=3\times10^5$Pa 时极限电流相应于 0.45 A，这是和实验数据一致的。对阴极的热状态，中心体的长度和材料会起很关键的影响，中心体的镀层对减少阴极的电压降和气体成分有关。

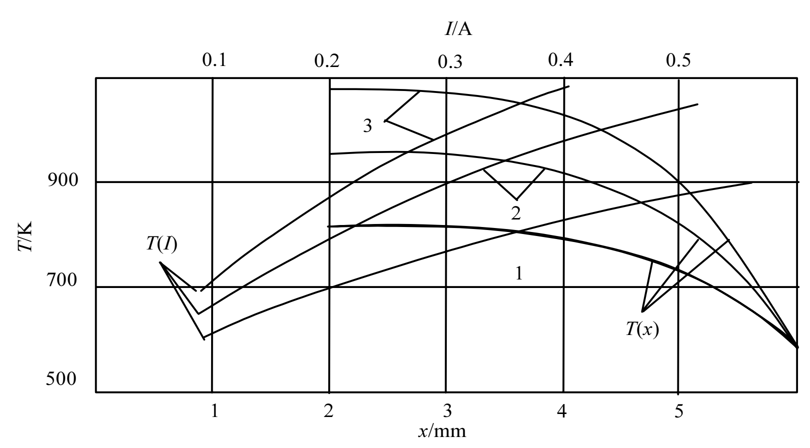


图 11-10　阴极尖端的温度和放电电流、温度分布沿管道长度的关系

$T_{进口}$=373K；1. $P_{进口}=1.4\times10^5$Pa；2. $P_{进口}=2.3\times10^5$Pa；$T_{进口}$=400K；3. $P_{进口}=3.2\times10^5$Pa, ΔU_k=300V，λ=380W/(m・K)，L=6mm, d=2.7mm

除此之外，图 11-10 还表明了在不同压力情况下，沿着中心体温度的分布。中心体很长的一段是处在同样的温度下，即阴极的几何形状和材料能维持所需的阴极温度。当中心体长度 L 增加到 10mm 时，电极端部的温度提高到熔点，所以这时极限电流值降低到 0.1A。

在供电处于脉冲和周期工作时，在第一个脉冲时间内，独立放电的功率可以大大地超过连续放电的功率。放电功率增加的基本原因在于阴极的热状态。因为在脉冲功率期间，阴极的亮度笼罩阴极的大部分面积，所以在脉冲的中间时刻，阴极发出的热来得及传播到整个阴极体积[11]。

图 11-11 列出了放电电流和电压的示波器信号。由示波图可以确定放电的电压和电流以及放电稳定的周期。要指出的是，不稳定性的产生主要取决于电流还有在放电室进口的压力以及脉冲的长度。在脉冲时间内，气体来得及通过的距离要比放电周期通过的距离大。

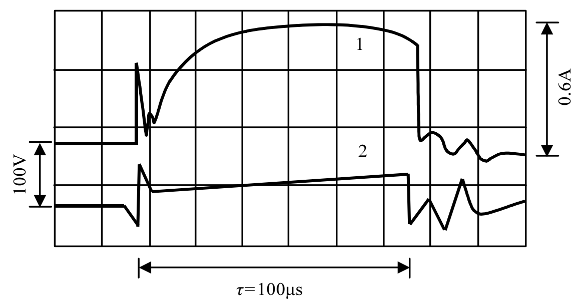


图 11-11　电流(1)电压(2)的示波信号

$P_{进口}=2\times10^5$Pa，$T_{进口}$=400K，f=1kHz

表 11-2 列出了在连续工作、脉冲和周期放电工作时，电流电压的极限值。很显然，在脉冲和周期工作时的极限电流和放电电压都要比连续工作时的高很多。如果在连续工作，进口压力 $P_{进口}=3.5\times10^5$Pa 时，极限电流为 0.1A。那么，在脉冲和周期工作时，在压力 $P_{进口}=4\times10^5$Pa 时，电流等于 0.44 A，这差不多增加了 4 倍。这就等于脉冲工作时的负载提高了近 4 倍[11,12]。

表 11-2　连续、周期和脉冲放电工况下的极限特性

工况	$P_{进口}$ /10^5Pa	$T_{进口}$/K	G/(g/s)	P_C/Torr	P_B/Torr	I/A	U/V
连续、周期和脉冲 (f=5kHz，t=8ms)	1.1	380	0.5	32	160	0.4	500
	2.3	380	1.0	51	320	0.38	660
	3.5	380	1.6	70	460	0.1	850
	2.2	400	1.0	58	320	0.66	660
	3.2	400	1.5	73	470	0.54	800
	4.0	400	1.9	87	590	0.44	920

注：P_B 为恢复压力

通过上述的研究就可以了解，在超声速加速流动过程中放电的物理过程，也能弄清所出现不稳定的原因，而且也可以确定提高比能量投入的方向，这些都是在高度不均匀的等离子体情况下得到的。

在超声速流中放电的一些有趣细节，也可以在组织中心体和扩散器之间的结构中发现。在中心体作为阴极、扩散器作为阳极的实验中，发生在周期性燃烧和熄灭的放电时，相伴放电周期中有压力的波动，波动的范围是 25～130Torr(压力的波动是因为压力的阻滞所形成的)。它们的伏安特性及电流的关系，借助于两坐标的绘图仪列在图 11-12 上[13,14]。

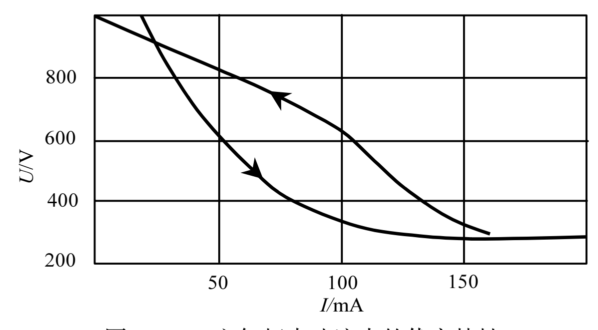


图 11-12　空气超声速流中的伏安特性

根据这伏安特性，放电具有一个所谓的“正柱”，这是由强散热的原因所致，而且是因为它而提高了压力，所以放电就出现了热流堵塞，压力增高，致使放电熄灭，然后通过流动又恢复，放电又重新点燃。电流压力的脉冲周期时间大概是以秒计，这就决定了稳定流动的速度以及把压力恢复到破坏超声速流之前的速度。这样放电的行为是辉光放电对流动特性反过来影响的例子。

如果在超声速流扩大的范围内放电，放电对流动的影响不大。图 11-13 表明了气体压力在喷管后和放电电流的关系，这关系在电流到 0.5 A 之前是一个直线形式，由图 11-13 中可以看到，放电对气体压力的影响和它的绝对值相比不超过 10%。

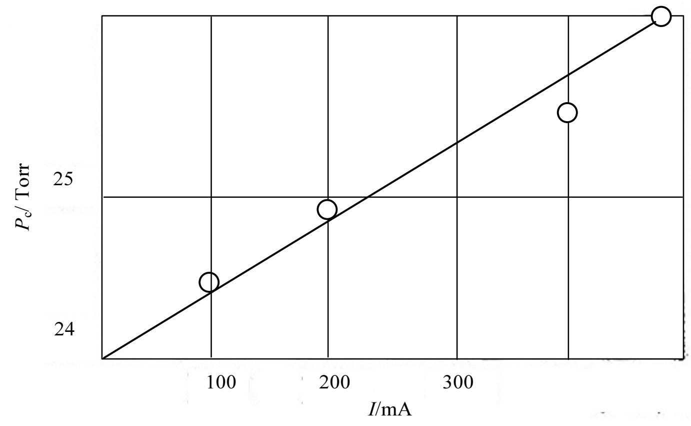


图 11-13　在喷管后的压力 P_c 和放电电流的关系，$P_{进口}=1.5\times10^5$ Pa

第三部分　等离子体工艺过程

第 12 章　富勒烯与低温等离子体

12.1　什么叫富勒烯？不长的历史

不管是在自然界，还是在技术领域，碳在元素周期表中都是一个重要的元素。因此，现存碳的同素异形的新形式(除了现在已知的石墨和金刚石)引起了当今科学真正的“轰动”。

这段历史始于 20 世纪 70 年代。当时格尔皮尔和波其法用俄文、E.阿扎夫用日文出版了量子化学计算的结果，表明由 60 个碳原子组成的碳分子可以是稳定存在的。但是这些发表没有引起特别的兴趣，也没有引起人们特别的注意。

1985 年，美国休斯敦的 R.E.Smalley 小组做过一个实验，借助脉冲激光来蒸发石墨，用质谱分析蒸发的产物，实验发现在质谱强度为 720 A U时，有一个峰。这个在文献[1]出现的结果，被理论家——美国人 R.F.Carl 和英国人 H.W.Kroto 解释为：由 60 个原子组成的碳分子得到一个名字“富勒烯”，Smalley、Kroto 和 Carl 三个人因此在 1996 年得到诺贝尔化学奖。

富勒烯的“轰动”始于 1990 年，当时美国人霍夫曼和德国人克其姆弄清楚了在大气压及氦的作用下，可以在石墨电极的电弧放电中，得到微克甚至是克的“炭灰”，其中就含有富勒烯。

在富勒烯家族中，通常遇见的富勒烯 C_{60} 是一个完整的球，在它的表面分布有 20 个六角体和 12 个五角体，它们都是由 C 原子组成的(图 12-1)。除了带有 C 原子 N=60 的富勒烯分子外，还观察到富勒烯 N=70、76、78、82、84 等，甚至发现了 N≈1000 的巨型富勒烯。

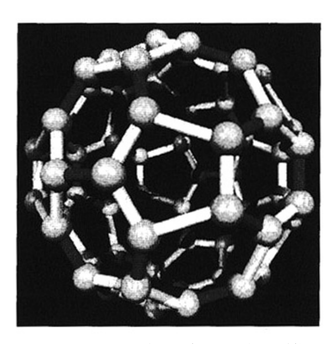


图 12-1　C_{60} 富勒烯的分子模型

差不多在发现富勒烯的同时，纳米碳管的研究也开始了。纳米碳管是由石墨平面卷成的一个管子，管的一端或两端都堵上由富勒烯做成的帽子。单层壁的碳管直径是一个纳米左右，这时它的长度可以达到几百个纳米。除了单层纳米管外还有多层纳米管(图 12-2)、球茎形以及其他形状碳管，它们都是由碳原子组成的。



图 12-2　在电弧放电阴极区的多层碳管

富勒烯的奇特结构，引起了研究者对它的性质的巨大兴趣。在 1997 年以后，研究富勒烯的科技文章的数量以指数剧增，达到一个惊人的数字(有几万篇)。随着时间的进展，应用富勒烯和碳管的专利同时也与日俱增，它们分布在不同的领域，从高温超导到抗癌药物。如果说最近几年对富勒烯指数增长的兴趣开始减少，那么研究碳管的兴趣，关于碳管的出版物的数量还在疯狂地增加*。

12.2　为什么富勒烯会引起这么大的兴趣

对富勒烯巨大的兴趣，很显然是和两个原因联系在一起的。因为 20 世纪 R.F.Carl 描绘了苯环的形式，开始这本来只是一个普通的漂亮的图像，但是现在众所周知，有机化学的很大一部分是在苯环的基础上成长的。富勒烯的“球”不逊其美丽，所以不排除这种可能性，21 世纪将会在富勒烯的基础上建立“巨大体积”的有机化学。第一批的成就已经有了，化学家已经学会嫁接富勒烯 CH 链，得到由富勒烯组成的结合体，不仅有线性的，还有体状的。

但是，现在对富勒烯最大的兴趣是新材料，富勒烯可能应用的领域非常广泛。

---

* 本章准备的材料到 2000 年底。

应用富勒烯给人印象最深刻的成就体现在以下方面：

(1) 在富勒烯固体的基础上创建类似钻石的新聚合材料；

(2) 建立在裂解石油和提炼汽油方面的高效催化剂；

(3) 建立一种新型平板显示器，这种显示器利用碳管作为自动阴极，它的参数比液晶显示器要好得多；

(4) 建立第一个分子晶体管。

了解富勒烯和碳管的现状以及这些材料的应用前景，可以参考诺贝尔奖获得者 Smalley 在美国国会于 1999 年 5 月所做的报告，在这里我想择取其报告中的几段。

“石头的、铜的、紫铜的、铁的、钢的、现在是硅的——这些曾经是被称为人类的工艺时代，因为把它们的原子可以组成巨大的设备，甚至在 1999 年我们值得骄傲的微电子学中，硅电子计算机的芯片中最小的元件实际上是一个原子堆成的‘山’。在 20 世纪达到的工艺水平简直是奇迹，如果它和我们将要可能达到的水平相比，我们将要学会建造的器具是控制器的极限水平……”

“如果经过几十年后，我们看到现在的硅微电子学将被碳纳米电子学所取代，那么它们将具有更大的威力和无限的可能性。”

“主席先生、尊敬的议员，我认为我们最高的民族利益将会把我们推向这个新的领域。”

Smalley 的报告完全正确地反映了至少在美国的“富勒烯科学”发展的前景。下面我们举两个事实来证明它：

(1) 美国总统的科学顾问 J.基博 1998 年把纳米工艺作为将决定 21 世纪发展国内经济的 6 个主要工艺路线之一。

(2) 美国的国防部长认为纳米工艺是国家战略研究的目标。

但是，把富勒烯作为技术领域发展的新材料看待的这种观点，并没有得到支持，因为这种乐观情绪，目前暂时还没有得到旁证。因为世界上还没有大量生产的方法，所以就不清楚哪种工艺是利用富勒烯的。一个主要的原因是富勒烯很难得到，而且得到的价格太昂贵。

图 12-3 表明富勒烯 C_{60} 的价格趋势和这个产品的数量，是根据 Material and Electrochemical Research Corp. (USA)不同年代的价格得到的。图 12-4 列出了富勒烯的价格，根据它可以预见在不同的技术领域中富勒烯得到应用的情况[2]。根据这两个图 12-3 和图 12-4 的比较，可见富勒烯的价格必须降低，至少是一个量级。

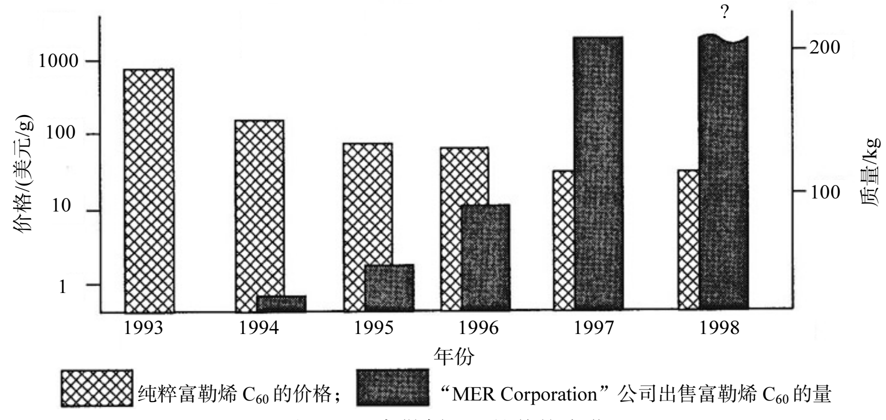


图 12-3 富勒烯 C_{60} 的价格变化

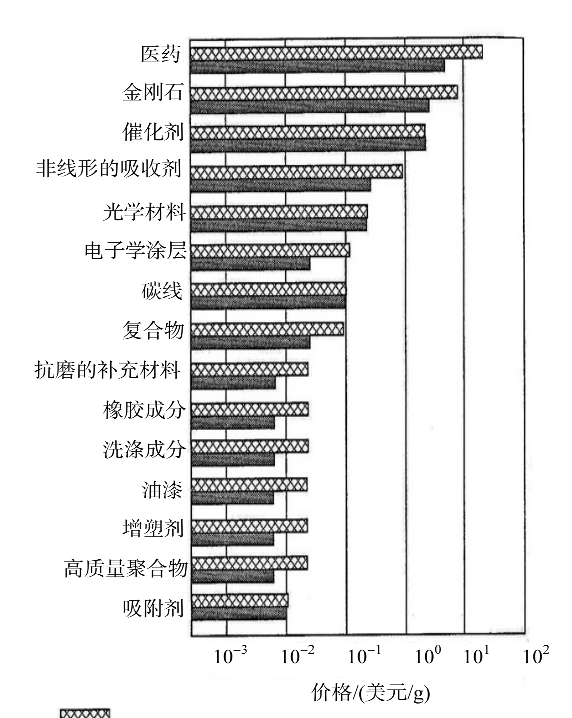


图 12-4 富勒烯在广泛应用时可能的价格

12.3　如何得到富勒烯

现在得到大量富勒烯的唯一方法是霍夫曼-克其姆的电弧方法[3](图 12-5)。在石墨电极的电弧放电中，其中，电极是在氦气降低的压力下燃烧的(基本上是氦气)，就可以得到含有富勒烯的炭灰。在富勒烯的电弧里，燃烧的是阳极，碳在阳极中蒸发，部分由电极中的空隙，以炭灰的形式逸出，炭灰落在真空室的壁面上，一部分粘在阴极上，阴极上的炭灰累积增加，这里面就含有纳米管。

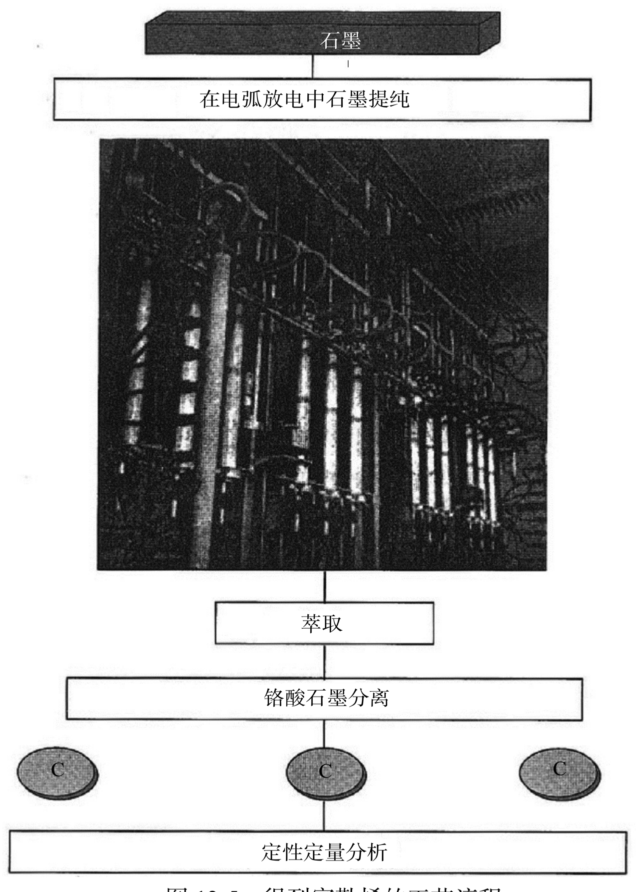


图 12-5　得到富勒烯的工艺流程

电弧放电的优化，在文献[4]~[7]中都提到过，而且现在优化参数的范围(电弧电流、氦气压力、电极间的空隙距离、电极的直径等)多少都有了确定。在图 12-6 和图 12-7 中给出了优化富勒烯电弧的数据，这些取自于文献[5]、[7]。

由图 12-6(a)可以看到，富勒烯在炭灰中的含量α具有最大值，这最大值不仅仅取决于最大电流，而且还取决于灰的形成速度 m_s 以及阴极的累积量 m_c。同时灰的形成速度对电流比值的依赖显得极其微弱(~1.5)。

m_s，m_c 和α之间是一种很复杂的、非单调的方式，取决于 He 压力[图 12-6(b)]。但是这些量绝对值的改变不太大，除非在压力很低时，此时富勒烯一般不能形成。

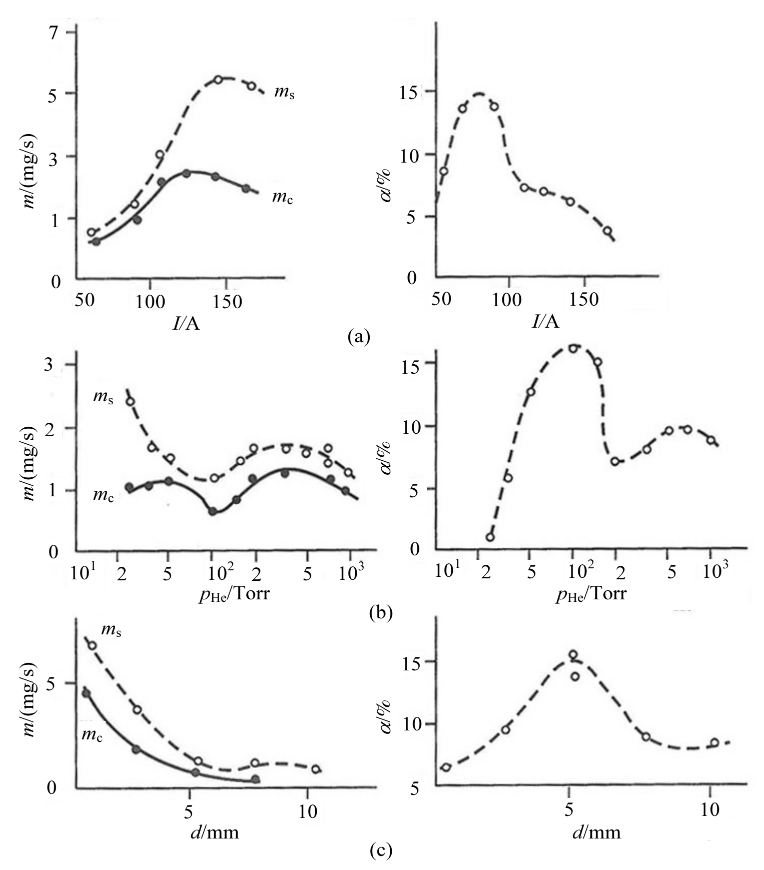


图 12-6　炭灰的生长速度 m_s 和电极的积累量 m_c，以及在炭灰中富勒烯的含量α的关系

(a) 当 He 的压力为 100Torr，电极距离为 5mm 时的放电电流；(b) 在放电电流 80A、电极间距离 5mm 时氦气的压力；(c) 在放电电流 85A，He 压力为 100Torr 时电极间距离

1Torr=1.33322×10²Pa

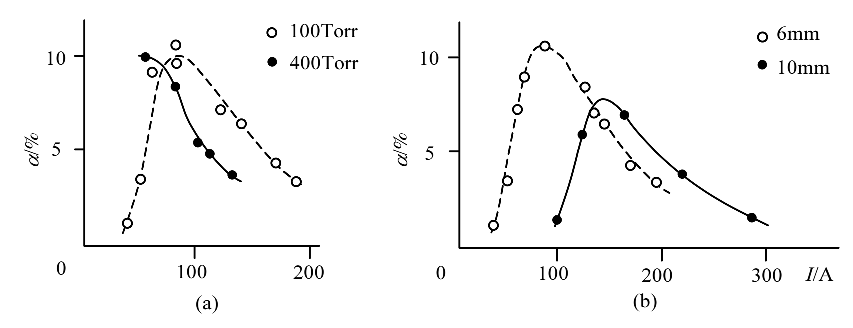


图 12-7　在炭灰中富勒烯的含量α与放电电流的依存关系。

(a) 在电极间距离为 5mm，He 压力为 100Torr、400Torr；(b) 在常 He 压力为 100 Torr，电极间距 5mm，电极直径为 6mm、10mm

1Torr=1.33322×10^2Pa

图 12-6(c)列出了所讨论的量对电极距离 d 的依存关系，很明显，α具有最大值，随着电极距离的减少，这最大值就下降。因为这时，m_s 和 m_c 在增加。随着 d 的减小，电极腐蚀速度 m_s+m_c 也增加，所以对富勒烯弧来说，这是一种自组织现象。当正确地给定阳极燃烧的速度时，d 的减小就会引起腐蚀强化，或相反。正因为这样，可以建立一种得到富勒烯灰的设备(图 12-5)。这里有六个等离子体反应器组成一个间歇工作的转换体系。

在生产富勒烯的过程中电弧电流的数量的优化取决于 He 的压力[图 12-7(a)]，或者是取决于电极的直径[图 12-7(b)]，随着压力的增加，优化电流就减小了。随着电极直径的增加，优化电流增加，但不是与 R^2 成正比，而是要弱得多。

等离子体发生器中得到的富勒烯，是由有机的溶液萃取的，萃取方法是标准的，而溶剂选自大量的实验材料，这些材料根据对富勒烯的溶解度被选取[8]。从分流富勒烯的基础上分离富勒烯，采用的是液相色谱法。

在文献[9]中完成的分析表明，在可预见的将来，得到富勒烯的其他方法(在燃烧的火焰中燃烧碳氢化合物、激光蒸发、化学方法)都不可能成为与电弧法相竞争的对象。现在大量的信息，特别是在因特网上出现了大量生产富勒烯方法的新发现，但是这些消息的作者大都是隐藏了自己发明的本质和决窍，甚至可以说，它们连声明都不是。

12.4　在电弧放电中富勒烯的形成

富勒烯的自身价值就是得到含富勒烯炭灰的价格。在所进行的优化电弧的基本研究中，一般希望富勒烯在炭灰中的含量α>10%~12%，而且富勒烯在工业中的广泛应用，取决于气体放电专家能否应用低温等离子体物理的知识，得到一种

形成富勒烯的机制，这样就可以大大提高富勒烯放电电弧的有效性。

图 12-8 以一种夸张的形式，在 1996 年的水平上，画出了在电弧放电中形成富勒烯的过程[10]。在电弧放电柱中，如果利用 ^{13}C，碳处于原子或者离子的形式，这已经在实验中得到证明[11]。用普通石墨 ^{12}C 插在 ^{13}C 中的棒作为阳极(图 12-9)，如果 ^{12}C 和 ^{13}C 的浓度相当，富勒烯的质谱图形式主要取决于这样或那样起始的“图像”，于是就开始了富勒烯的建造(石墨的片段：两个苯环或者碳原子)。不同的 ^{13}C 同位素成分以质谱图的形式列于图 12-9，同时指明：富勒烯是由碳原子形成，而不是由石墨的片段或者苯环形成。

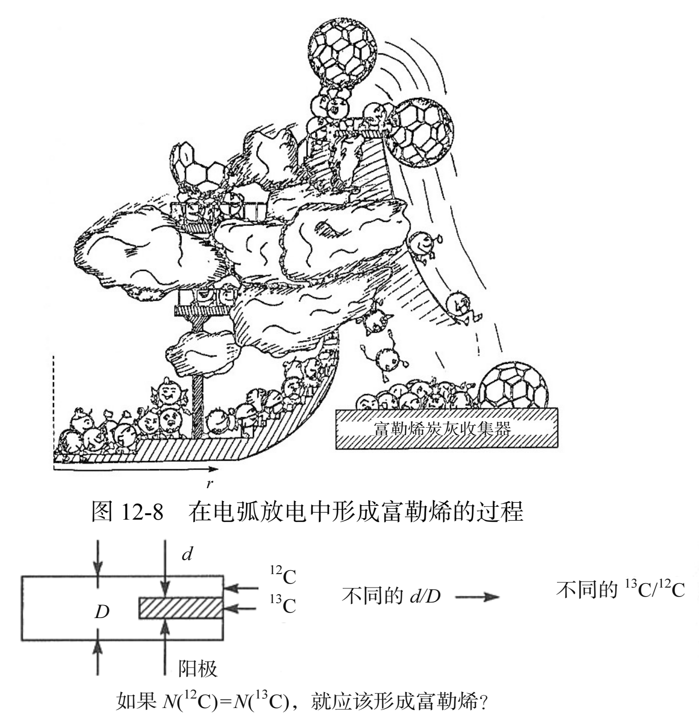


图 12-8 在电弧放电中形成富勒烯的过程

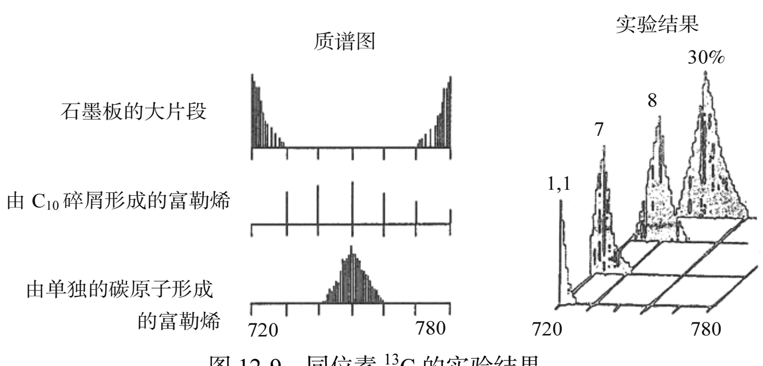


图 12-9 同位素 ^{13}C 的实验结果

图 12-10 是从文献[12]中取得的，列出了富勒烯 C_{60} 和 C_{70} 质谱峰的强度，它们是碎屑原子质量数 600 aem(“未完成的”富勒烯)在离放电轴不同的距离下得到的，很明显当 $r<10$mm，在炭灰中没有富勒烯，而当 $r>35$mm，富勒烯的形成就终止了。

在图 12-8 中，列出的图像是基于上述的实验结果，整个余下的过程是奇妙地将很炙热混沌的碳蒸气转换成一种所谓的“艺术著作”——富勒烯，而且还被未知的“云”覆盖。近年也有些人企图深入了解这些“云”，得到的仅仅是些想法，暂时也不能够描绘在电弧放电中形成富勒烯的物理图像。

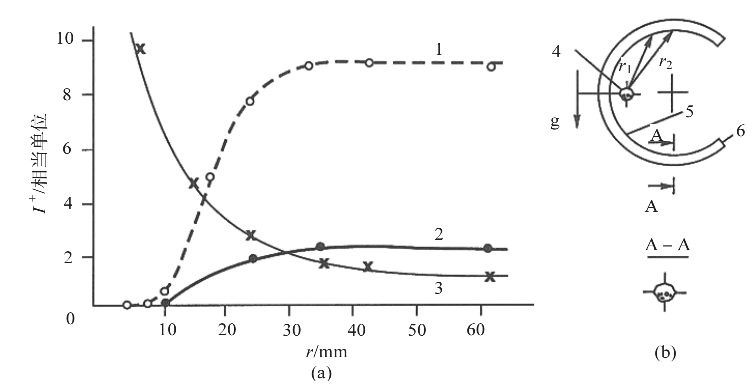


图 12-10　富勒烯 C_{60} 和 C_{70} 质谱峰强度的分布

(a)在不同成分质谱的离子流强度和电弧放电极 r 的关系；(b)在电弧放电形成富勒烯的范围

1. C_{60} 碎屑，m=720 aem；2. C_{70} 碎屑，m=840 aem；3. C_{70} 碎屑，m=600 aem；

4. 电极；5. 收集器；6. 水冷系统

12.5　实验研究的结果

在电弧放电中形成富勒烯过程的研究工作很少，它们的调研应该是从文献[13]开始，文中研究了碳的碎屑通过漂移管的过程，碳的蒸气是通过石墨的激光蒸发得到的，由这些蒸气得到的碎屑，借助于质谱离析，流向漂移管，管内充满了气体。根据在漂移管的漂移时间可以决定碎屑是以一定数量 N 的碳原子运动(图 12-11)。最后把实验点放在了不同的曲线上，同样的 N 相应于几个可动性数值，这些作者解释，出现 1-象链，2-象环，3-象多环系统，4-象闭合的富勒烯。应该强调这些实验是相应于所谓的“单元过程”，也即是碎屑之间不相互作用，也不和碳的分子和原子作用。在电弧放电中显然不是这样，但是这方面其他实验数据也没有。

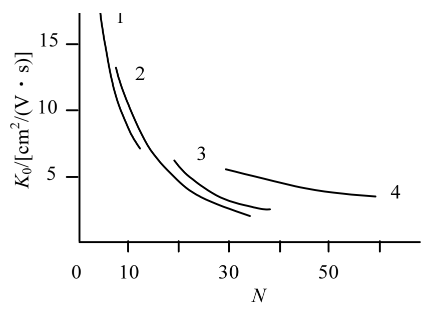


图 12-11　可动性和碎屑中碳原子数量的关系

关于富勒烯弧的光谱研究在文献[14]中提到过，这里测量过等离子体重成分的径向温度分布和碳分子中光谱转换强度，表明气体的温度对电流的依赖很弱，它的量级处在 5000~5500K。这些结果证明了富勒烯弧是非平衡态的，电子温度和重粒子温度之间应该存在很大的差别。

在某些工作中“模拟”了在电弧中形成富勒烯过程的个别现象。

同时有一种比较通行的看法，对于形成富勒烯的弧而言，最需要的只是有效的碳蒸气源。在文献[15]中曾经研究过带电粒子对形成富勒烯过程的影响，由于电弧放电，石墨杯底部里面被烧坏，石墨杯底部的外表面产生了石墨的热蒸发(图 12-12)。如果石墨在氦气(压力 100Torr)情况下蒸发，富勒烯在炭灰中的含量α大概

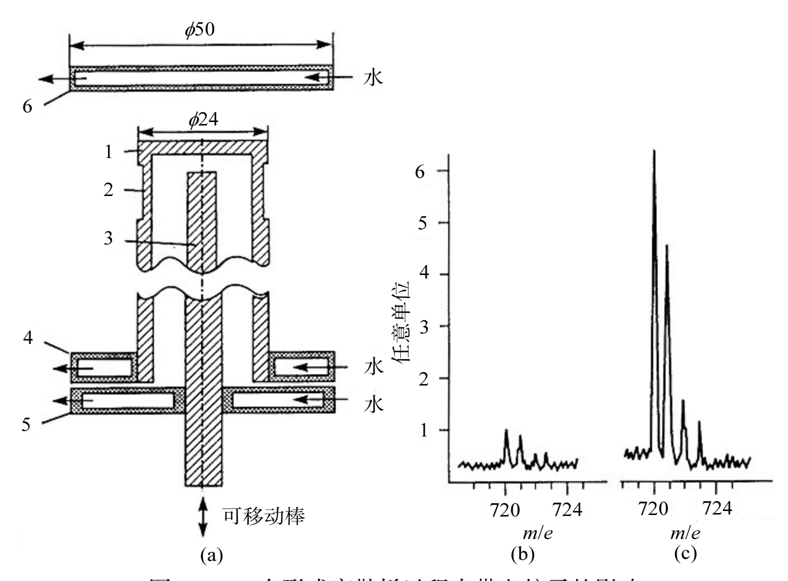


图 12-12　在形成富勒烯过程中带电粒子的影响

(a) 实验样品的结构；(b) 石墨的纯热蒸发，炭灰样品的质谱峰；(c) 石墨和辉光放电阳极的蒸发

1. 石墨杯；2. 热垫板；3. 石墨棒；4. 水冷的电流引线；5. 水冷屏；6. 水冷的炭灰收集器

是 0.1%水平。但是如果在杯子和水冷套之间炭灰有很弱的电流(10mA)的辉光放电燃烧的话，炭灰中的富勒烯含量可以提高到 1%~2%。

文献[16]曾经研究过下列实验情况。如果在真空室里，在氦气中增加了 $^{13}CO_2$ 的话，仅仅是在 $^{13}CO_2$ 完全变成 ^{13}CO 的气体时炭灰开始形成，这种气体变换的特性时间 τ_0 由燃烧室中 O 原子数和碳原子流决定，O 原子数正比于 P_{CO_2} (起始压力)和放电室体积 V，而阳极上蒸发的碳原子流 q，取决于放电电流和电极间距离，τ_0 可以由实验得到，比如说对弱激光辐射可以由下公式估计

$$\tau_0 = \frac{P_{CO_2} \cdot V}{kT \cdot q} \tag{12-1}$$

式中，P_{CO_2} 为 $^{13}CO_2$ 在燃烧室的起始压力；T 为燃烧时的壁温；q 为阳极腐蚀的实验值。对于所研究的某个工况，根据式(12-1)得到 τ_0=100s，而实验值告诉我们 τ_0=70s。

对炭灰的分析得到，标准的富勒烯的质谱分析表明对每一个富勒烯分子可以包含平均 7~8 个 ^{13}C 同位素原子的质谱(图 12-13)。这里就得到一个简单的物理模型，它可以说明把气体送进真空室经过放电区，就可以解释所观察到的实验规律。

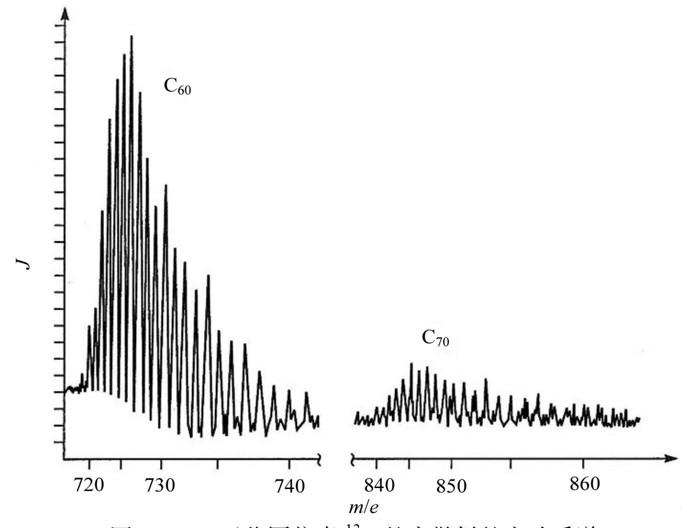


图 12-13　吸收同位素 ^{13}C 的富勒烯的实验质谱

如果在形成富勒烯的区域里，同时有 ^{13}C 和 ^{12}C 参加，就可能有形成 $^{13}C_n^{12}C_{60-n}$

$$W_n(t) = C_{60}^n p^n (1-p)^{60-n} \tag{12-2}$$

式中，$C_{60}^n = \dfrac{60!}{n!(60-n)!}$； $p(t)$ 为在碳气体中同位素 $^{13}C_B$ 的相对浓度。

如果 C—O 键的破坏结合能大大地超过 C—C 键的破坏结合能，那么在弧热区出口，所有的成分处在原子状态，就开始形成 CO 分子，这时所形成的流动不再结合氧和碳原子，而且开始在炭灰中形成富勒烯，或早或晚，重新回到放电热区，因此，显然 $p(t)$ 随时间减少，仅仅在 ^{13}C 和富勒烯及炭灰的分子离开之后，由此得到

$$dp/dt = -p(t)/\tau \tag{12-3}$$

$$p(t) = p_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \tag{12-4}$$

时间常数τ将取决于 ^{13}C 进入真空室及放电之间的总量和同位素 ^{13}C 被 ^{12}C 扰动成 CO 的扰动速度，而形成的 CO 分子是由阳极的腐蚀决定的。因此τ和τ_0的关系如下式表达

$$\tau = \alpha\tau_0 \tag{12-5}$$

式中，α是一个变化参数，常数 P_0 是在形成炭灰时进入到富勒烯形成区的 ^{13}C 的原子浓度和在这个区的碳总浓度之比，而且也是这个问题的变化参数。

很自然，在放电完成后由燃烧室所得的炭灰含有富勒烯，它们是在放电燃烧过程中的不同时刻得到的，对整个放电时间所得到的富勒烯质谱积分，我们就得到生产的总量

$$W_n = \int_0^t W_n(t)\,dt \tag{12-6}$$

式中，$t = t_p - \tau_0$，t_p 为放电燃烧的整个时间。

不同的变化参数α和 p_0 可以在实验与计算中拟合。图 12-14 表明了三种工况下的拟合结果，不同的起始压力 p_{CO_2}，放电的燃烧时间 t_p 以及阳极的腐蚀(表 12-1)。计算的结果在这些图上用实线表示。

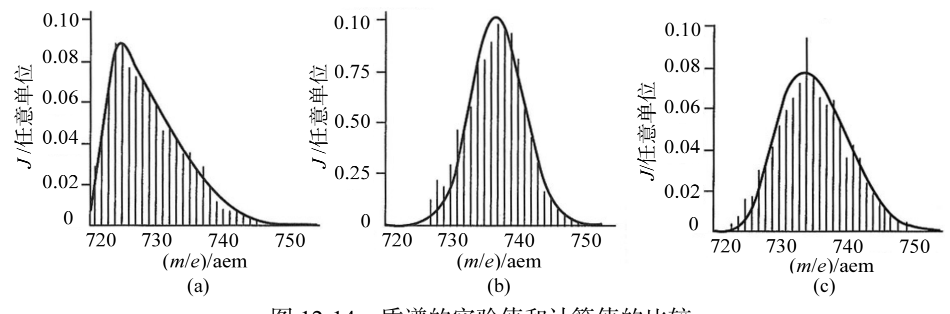


图 12-14　质谱的实验值和计算值的比较

表 12-1　实验值和计算值的比较

工况	实验值					计算值			
	p_{He}/Torr	p_{CO_2}/Torr	I/A	t_p/c	q/(mg/s)	τ_0/s	t/s	α	p_0
a	70	33	80	300	7	40	260	3.6	0.31
b	33	65	80	200	7	80	120	4.1	0.33
c	30	66	60	440		140	300	2.6	0.37

很显然，计算很好地给出了实验质谱的定性特性，考虑到所提出模型的粗糙性，可以断言α和 p_0 对三个工况是大体不变的。

这样就知道了等离子体气体流是在电极间隙中流出，它们是自由燃烧弧的源。等离子体气体流的弧速度(以相应的通过弧的气体流量)是由热和电磁过程决定的，而且取决于弧流 I、氦气压力 P、弧管道的半径 r_0 和气体温度 T[17]：

$$v_0 = 1.5\times10^3 \frac{I}{r_0}\left(\frac{T}{p}\right)^{1/2} \quad (\text{cm/s}) \tag{12-7}$$

由于富勒烯弧对氦射流之中的扰动，碳蒸气就转化成富勒烯和炭灰，转化是发生在气体等离子体射流中，它们有一定的速度，速度由外部参数决定，它们就通过了不同气体温度的区域，很有兴趣地可以看到，如果改变了气体等离子体射流的速度，形成富勒烯过程就会改变。

在文献[18]描绘的实验中，在弧的阴极上曾经有过直径为 2.6mm 的孔，借助于鼓风机ГР-A5-5 的一个封闭回路，就可以通过弧泵输送补充的氦流，图 12-15 给出了炭灰中富勒烯的含量(α_0 为没有泵送补充氦流时炭灰中富勒烯的含量)和经过阴极氦流的依存关系。很明显，对于三个工况来说，在小流量时，α/α_0 改变不大。然而，在大流量时，α/α_0 下降很快，此时炭灰中的富勒烯实际上不存在。

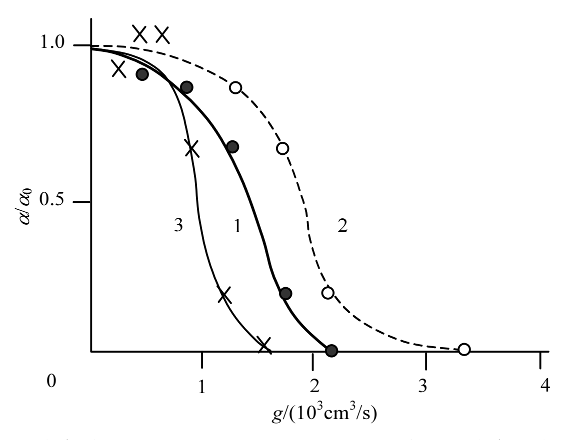


图 12-15　富勒烯在炭灰中的含量对经过阴极的流量的关系，炭灰从燃烧室的壁中取得

当直流时，随着流量的增加，弧上的电压是增加的，应该认为所有的补充功率$I \cdot \Delta U$附加在弧上，为了加热进入电极的冷氦气，

$$I \cdot \Delta U = \rho v C_P \cdot \Delta T \tag{12-8}$$

这样就可以计算出气体的温度ΔT，同时可以确定它的速度 v。表 12-2 列出了对三种所研究工况的所有数值。速度v_0是按式(12-7)算出。

很明显，v跟v_0的数量是和I与P_{He}的依存关系相关联，但是在数值上的差别足够大。很可能与下述情况有关，因为式(12-7)是在轴向的射流等离子体中得到的，不清楚的是当由阴极转换成阳极的时候射流速度减少，而且射流变成了径向的扇形分布。因此，v比v_0更可靠。

表 12-2　在三个工况下气体加热温度 ΔT 和它的速度 v

工况	p_{He}/Torr	I/A	U_0/V	α_0/%	g/(10^3·cm^3/s)	ΔU/V	ΔT/K	v/(10^4·cm/s)	v_0/(10^4·cm/s)
1	100	100	27	7.5	1.4	3	1780	1.1	2.7
2	100	200	38	6.8	1.9	2	1750	1.5	5.4
3	600	100	34	11.1	0.9	9	1380	0.55	1.1

以上所得到规律的物理解释可以认为，当泵输送通过阴极的气体速度和气体等离子体射流的速度相比拟时，碳碎屑(上一代富勒烯)在形成富勒烯的优化区域里停留的时间开始减少，形成富勒烯的过程就停止了。如果形成区的宽度接近2.5cm，速度接近 1×10^4cm/s，停留在优化区的时间就接近 2.5×10^{-4}s。这个数量在今后可以看到是和两环碎屑转换成富勒烯，而且分子质量在起始碎屑中一致，$N>44$。

最后还要提到在文献[19]中，表明了在氦气中添加有不多的氢和氧，这将大大地减少炭灰中富勒烯的含量。同时，如果氢“燃烧”得很快(是在真空室壁上存留的炭灰所吸收)，那么氧当它变成CO_2后就留在体积里。但是这个工作的主要意义是，在纯氢无氦的条件下，α约 1%；在纯氧(更确切是 CO)条件下，α约 3%。但这个实验结果期待理论的解释。

12.6　什么是含有富勒烯的炭灰

通常炭灰是大吨位化学产物，因为世界一年生产 6.0×10^9 kg，而且在各个工业领域中得到广泛的运用(基本上是橡胶工业)。对炭灰的形成机制已经研究了 150 年，但是到现在为止，还不能完全说清楚。

得到炭灰的基本方法是碳氢化合物的燃烧和热解。在高温下，仅仅两个类型的碳氢化合物可以维持稳定：一个是多环式的芳香烃，另一个是形成几个苯基环的化合物和聚乙酰胺——碳链“堵塞”在氢原子的末端。与此同时，还存在在两种形式的炭灰模型——芳香化合物的和聚乙酰胺的。近些年，比较认同的是聚乙酰胺模型[20]。

在形成普通的炭灰时，氢分子起了很大的作用，在富勒烯形成区域中，氢的参加急剧减少了炭灰形成的有效性[19]。由纯粹碳蒸气生成的炭灰实际上没有研究过。仅有的工作[21,22]，从中可以得到一些概念：什么叫富勒烯炭灰。

在文献[22]中用电子显微镜和电子衍射的方法研究过炭灰和 C_{60} 粉末的结构，利用断口分析几何方法来分析所得到的实验数据[23]，所得到的实验结果允许描绘在电弧放电中生成富勒烯炭灰的定性图像(图 12-16)。

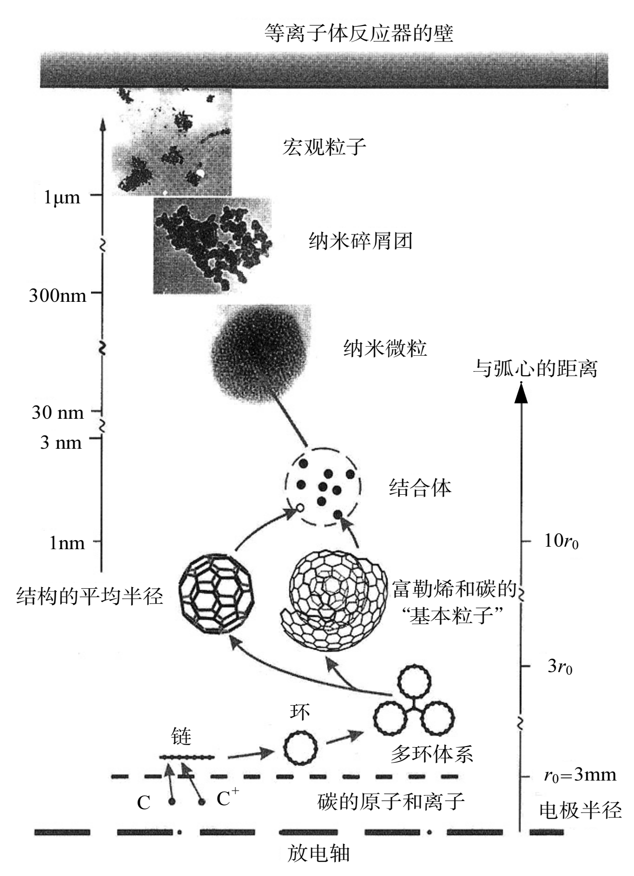


图 12-16　在电弧放电中生成富勒烯的定性图像

留在反应器壁上的炭灰是由微观尺寸的宏观粒子组成，在经过超声波分离之

后，部分的炭灰就分裂为树枝的形式，相互之间联成一体。文献[24]中曾利用分形几何分析的概念，详细地研究过类似的气溶胶微团。

分形的概念产生于解决确定挪威海岸线的长度，如图 12-17。很显然，我们所采用的步长越短，所得海岸线的长度越长，这样，海岸线的长度与步长的关系(在对数坐标上)，是一条直线，直线斜率的绝对值称为分形的维数。

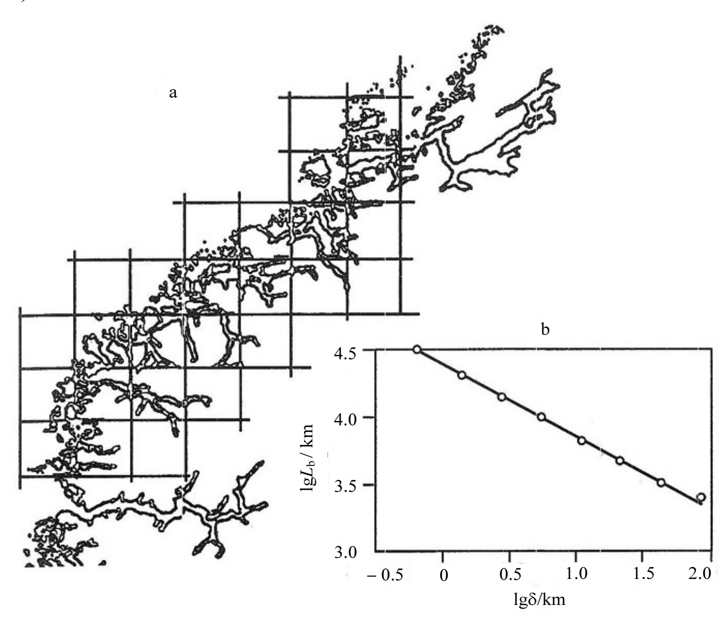


图 12-17　如何确定分形的维数

a. 确定海岸线长度的方法；b. 分形维数

在文献[22]和文献[24]中所得到的纳米碎屑团的分形维数接近于 1.6。这些纳米碎屑团形成的外形是 30~80 个纳米团，而且形状接近于球形，正如图 12-15 上看到的。纳米碎屑在密度上是不均匀的，在高密度区域形成了空间网，而成为基本结构单位的结合体。在分析了大量炭灰的纳米碎屑之后，它们所具有的分形结构是分形维数接近 1.6。

文献[22]曾经做过一个很大胆的假设，如果分形维数维持在由纳米碎屑团过渡到碎屑的区域里，它们就可以在由碎屑到纳米碎屑团的过渡保持不变，这些是由基本的粒子所组成的。如果是这样，那么就可以由普通的几何想象确定这个基本粒子的半径 R 和基本粒子在微团中的数量 s。

为了检验这个设想能否作为测试标准，我们取了富勒烯 C_{60} 的粉末，它的纳米碎屑也具有分形结构。对于富勒烯 C_{60} 的计算得到 R=0.45nm，s=14，这样得到的数值是比较合理的。既然富勒烯 C_{60} 的分子半径等于 0.35nm，而富勒烯粉末的得到是由过饱和的甲苯溶液得到，对于它来说富勒烯分子的聚合 s 约 8[8]。

如果对炭灰的纳米碎屑利用“架构统计”关系计算，那么进入结合体的“基本”粒子半径 R 约 0.6nm，s 接近 8。自然在结合体中炭灰的情况下进入结合体的，除了富勒烯之外还有碳的粒子。这些碳粒子在自己生长的过程中，由于“建筑”上的错误不能闭合成为稳定的富勒烯 C_{60}。同时看来，这些碳粒子的尺寸接近富勒烯的尺寸。

应该指出，文献[22]中的实验表明富勒烯炭灰存在极大的不平衡，甚至于在极短的时间里用甲苯的主要方式加工，可以改变它的结构。

文献[25]和文献[26]中曾经企图确定放电轴的距离，因为在这里发生这样或那样的碳碎屑转换。在实验工作文献[25]中曾经测量了残留在单个圆柱探针上的碳的质量，它们是这些探针以不同的轴距平行于放电轴。

文献[27]中列出了在气流中探针残留混合物的主要参数，比如，气体混合物流和直线运动给定的混合物粒子流之比，对于一个探针的吸数参数来说

$$M(r)=\left[\left(m/m_0\right)/a\right]/r \tag{12-9}$$

式中，m 为残留在探针上的炭灰质量；m_0 为由电弧放电中间电极空隙中移动的碳质量；a 为探针半径；r 为放电轴的距离。

在图 12-18 上列出了吸数参数和 r 的依存关系。很显然，在 r 较小的情况下，吸数参数 $M(r)>1$；随着 r 的增加，吸数参数 $M(r)$降低，当 $r>50$mm 时，吸数参数就小于 1。最简单的估计表明，在实验的条件下，任何一个碳粒子可以完全被氦流吸收，在这种情况下，如果围绕探针流动的是层流，即无旋涡流时，碳粒子(原子，富勒烯，团，纳米碎屑)可能都落在探针上，这主要因为有电流管的横向扩散，如果碳粒子和氦的散射截面可以用弹性碰撞近似求得的话，扩散时间 τ 就可以取这些粒子在这个区域的飞行时间，这个区域置放着探针。$\tau=2a/v_0$，则扩散长度 $L=(D\tau)^{1/2}$。既然在探针上可以残留这些粒子，它们又是处在电流管中，而且是与零管有一段距离为 L，那么吸数参数可以用 M~L/a，在表 12-3 列出了三种碳粒子在两个温度 T 及速度 v_0 情况下的 M 值。由表 12-3 和图 12-18 相比，可以看出来在小 r 的情况下，和在一定值的温度 T 及速度 v_0 情况下，实验值 $M(r)$能满足的仅仅是碳原子。相反在大 r 值时，$M<1$，仅仅能得到结合体。

表 12-3　对于三种碳粒子在不同温度和速度的吸数参数 M

粒子	D_p/cm	M			
		10^3K		10^4K	
		10^3cm/s	10^4cm/s	10^3cm/s	10^4cm/s
原子	3×10^{-8}	1.3	0.41	7.3	2.31
富勒烯	7×10^{-8}	0.72	0.23	4.1	1.30
聚合物	3×10^{-6}	0.02	0.006	0.11	0.035

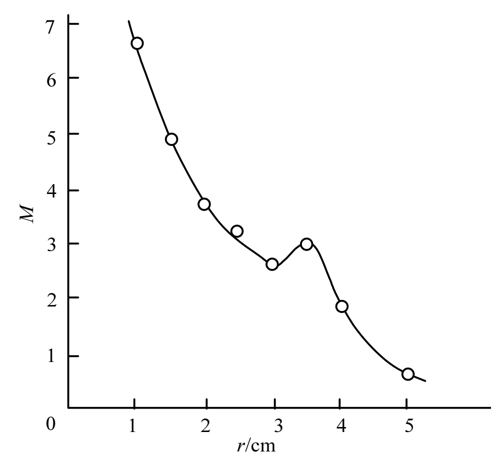


图 12-18 M 和放电轴距离 r 的依存关系

文献[26]曾经分析了文献[25]中的实验数据，是在 3 个可供选择的有关碳质量携带物性质的假设。

(1) 所有的碳原子处在链或者环上，它们的分布函数是按照下式：

$$\frac{n(N)}{n_0}=a_c\left[1-\left(\frac{N}{N_1}\right)^q\right] \tag{12-10}$$

在 $N<N_1(r)$ 时，函数 $N_1(x)$ 确定了在这种类型碎屑中最大的碳原子数量。

(2) 所有碳原子同时集中在链中，它们的分布是按照式(12-10)，而且有固定的边界 $N_1=N_{10}=38$，同时在富勒烯中 $N_{\mathrm{F}}=60$。它就形成了链的指数 a_c 和富勒烯的指数 a_{F}，这些数可以是待定的：

$$\frac{n(N)}{n_0}=a_c\left[1-\left(\frac{N}{N_{10}}\right)^q\right]+a_F\alpha_{60,N} \tag{12-11}$$

式中，$\alpha_{60,N}$ 为富勒烯的分布函数，它们是由克罗内克离散符号确定的。

(3) 所有落在探针上的碳碎屑，包括富勒烯的结合体和类似于富勒烯的基本粒子。

和实验比较之后可以得出我们要求回答的结论，可否在假定碎屑分布函数改变性质的基础上，确定到弧轴的具体距离，因为在这个距离上产生了一种碎屑到另外一种碎屑的过渡。

在图 12-19 上列出了计算值 $\alpha_c^{(1)}$ 对链(曲线 1)，$\alpha_c^{(2)}$ 是对链和富勒烯的混合物(曲线 2)。曲线交点的事实表明，存在一些地方，其谱线带有链或者环，也能产生

富勒烯。同时计算也表明在等离子体气流速度 $v_0<2.5\times10^3$cm/s 时，$\alpha_c^{(1)}$和$\alpha_c^{(2)}$不交叉。当速度大时出现交叉，N_1 在交叉点就接近 N_{10}。N_1 与 N_{10} 的最小差别是在 v_0=4.6×10^3cm/s 时，这时相应的距放电轴心的距离 r_1＝3.2cm。这个速度值和表 12-2 中的数值相符。

在图 12-20 上表明了在结合体中 S_a和 r 的依存关系，这里假设所有碳的质量都集中在结合体里。很显然，结合体开始形成了(S_a>1)而且$r_2\approx 4$cm 。因此，在这个区域中富勒烯汇入结合体的范围$r_2-r_1\approx1.0$cm 。

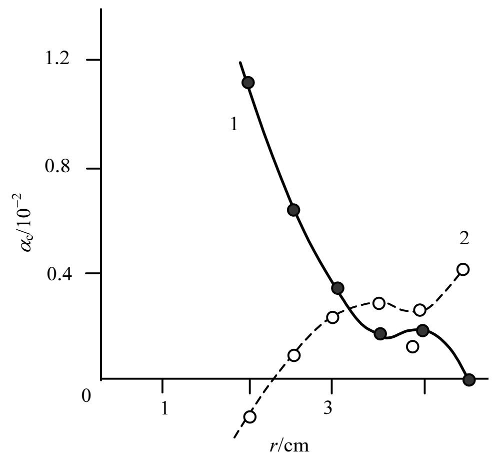


图 12-19　指数$\alpha_c(x)$的径向变化分别对应链和环$\alpha_c^{(1)}$以及链-环-富勒烯的混合物$\alpha_c^{(2)}$ (v_0=4.6×10^3cm/s)

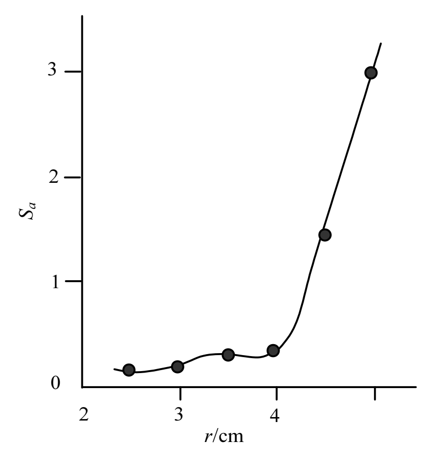


图 12-20　基本粒子 S_a的径向变化

12.7　富勒烯生长过程的理论研究

必须马上指出，在电弧放电中，富勒烯生长的理论还远达不到自我完善的程度，现在只有一些试图描述这些过程的理论。

现在已有的理论工作，可以分成两组：①富勒烯中多环碳碎屑转换成富勒烯的动力学计算[28~31]；②碳碎屑形成的试图理论以及紊流射流中当燃烧富勒烯弧时形成富勒烯的理论[32~34]。在这里，我们不详细地分析这些工作，只停留在叙述它们的一些结论上。

在文献[30]中曾经建议描绘多环碳屑转换成富勒烯的动力学系统，它们是用在计算富勒烯放电的，这个理论是完全抽象的，并完全基于下面的假设：

(1) 带着一定数量碳原子的碎屑被认为是一个环节，这个环节是由 3 个数来表征，即五角形 N_5、六角形 N_6 和空位原子团数ρ；

(2) 所有的拓扑学可能的方案，它们是和环对生长中的核相等值来实现的；

(3) 碎屑的发展是根据一定数量的反映；

(4) 半收集的碎屑有很多的五角形和六角形，不和它们相联系发展，而且可能分裂。

碎屑的发展可以看成是根据在文献[30]中的表(N_5，N_6)的运动和活化表。对三环碎屑的具体计算表明，富勒烯不同 N 的浓度产额特征时间在饱和时是 10^{-3}s，在这段时间里，三环碎屑的起始谱线是具有相同可能性的，由 30 到 76，然后变成图 12-21 的谱线。如果认为所有的碳原子由电弧放电的阳极蒸发，然后形成起始的三环碎屑，那么碎屑演化的最后产品是 $N\neq60$ 的，转变成炭灰，根据这个数据，在炭灰中的“富勒烯含量百分比”是接近于实验的(约 10%)。

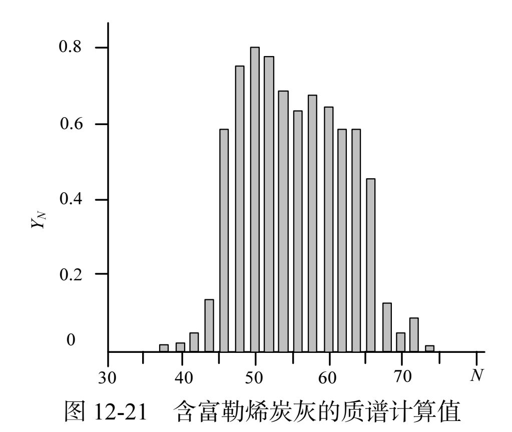


图 12-21　含富勒烯炭灰的质谱计算值

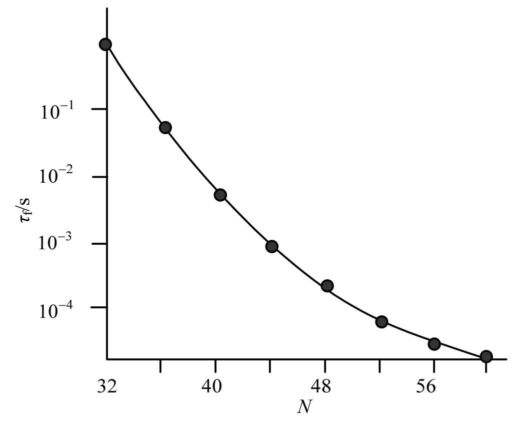


图 12-22　在富勒烯中的转换特征时间与起始碎屑原子数的关系($T = 2.08\mathrm{eV}$)

文献[33]和文献[34]是文献[30]的继续。文献[33]工作中的量子化学法的基础表明，富勒烯的直接上一代是两环碎屑，它可以在环中有一种联系，而不是两种联系，就像文献[29]中所假定的。已有的计算可能性就允许进行两环碎屑变成富勒烯的动力学计算，如果碎屑是带着原子数 N 不超过 40，在文献[34]中，对 N=32 进行了所有可能收集方式的碎屑合成计算，而且考虑了在汇集过程中的所有可能性，对 N=40 讨论了结合能的变化，在可能性足够大的情况下(20 左右)，就可以形成定性的关系，对大 N 数的碎屑，可以利用文献[20]中描绘的简化系统。

图 12-22 列出了所进行计算的主要结果——碎屑转化成富勒烯的时间，这也取决于 N 的数目。很显然，现成的汇集时间随着原子数的增加而减少。当然，在这种“孤立”系统中，N<40，在气体放电条件下不可能实现，碎屑能多次地吸收 C_1，C_2，C_3 的小碎片，但是所得到的由多环碎屑转换成富勒烯的规律性，使得我们重新地看待出现在弧中的动力学现象。

必须建立石墨电极在惰性气体中低压情况下的理论，在气体放电物理中，形成等离子体介质的是阳极的腐蚀产物，这实际上是没有研究过的。理论不应该是太复杂的，如果它是作为整个计算的组成部分；并且理论应该不仅仅回答等离子体射流的起始条件，这射流是从等离子体中间电极缝隙中流出的，而且还要考虑带电粒子的径向通路，既然模拟计算表明[35]，电荷在碎屑中的存在大大地改变了它的动力学。

而且必须了解在形成富勒烯过程中，缓冲地带的气体的作用。实验清楚表明，最好的气体是氦气，随着所用气体的分子量增加，形成富勒烯的有效性减少了。这个实验事实应该找到自己的理论解释。

还必须弄清小碎屑在形成多环式芳香烃碎屑和制成富勒烯过程中的作用，正如热力学估算中表明的，优化生成富勒烯的温度是 0.2~0.3eV，在典型的情况下，

碳的总浓度和原子碳、分子碳的平衡浓度是非常小的，在这种情况下收集富勒烯，仅仅只能靠内部反应，这种反应发生在已经形成的孤立的多环碎屑，而且这个碎屑在优化温度的停留时间中应该足够的大。但是有这样一种可能，所有的过程进行是不平衡的，而对不平衡的收集形成富勒烯的优化条件也应该是不一样的。

作为结尾，我们想表达一个希望，这个综述的读者应该是“富勒烯光辉的将来”的见证人。那时，富勒烯和纳米管会成为21世纪的头号材料。

第 13 章　利用等离子体发生器来研究超声速气流的控制

等离子体发生器广泛地应用在空气动力学研究中，主要因为它们是一种比较简单而不昂贵的设备，可以得到高焓值的气流。例如，用在跨声速风洞实验中，可以增加流动气流的阻滞温度。等离子体发生器也可以用来控制超声速流和跨声速流以得到高焓气体射流。

最近不均匀流体的物体绕流研究引起了人们很大的兴趣。流动的不均匀性可以改变流动的结构，而且影响到飞行物体气动性能。不均匀性的来源可能是另外的物体，这些物体可人为制造能流的范围，制造相撞射流的喷出等[1]。

研究不均匀流控制物体的绕流有很大的实际意义。有一种建立非均匀流动的方案是向迎撞物体的头部喷出气体射流。

在研究一些冷的，而又无法计算结构的气体射流时，这些气流是和超声速流对撞的，已有不少的工作[2~4]。这些工作展开了不同的实际应用的可能性的研究，如空间飞行器的热屏蔽、在超声速流动中得到稳定的燃烧、控制拖力矢量、同时减少声激波或声冲击等，对流动结构影响最大的是加热在飞行体前的流动气流[5]。在与等离子体射流相撞时[6~9]，引起相对射流的效应以及对流动的加热是相互补充的，对这些效应还应该补充可能的等离子体效应。对应用等离子体射流的兴趣日益剧增是和等离子体工艺的发展及可以找到减少飞行器的阻力的方法有关。

关于热等离子体射流对钝头物体的气动实验研究[6]表明等离子体气流的脉冲可以大大地减低绕流物体的阻力。等离子体对气动特性分布的影响在文献[9]中曾研究过。它表明这种影响减少了对模型表面的压力。

进一步描述实验研究绕流模型的结果，这些绕流模型是与等离子体射流对撞的，而且在马赫数 $Ma = 2.0, 2.5, 4.0, 6.0$ 下进行。这些研究是在苏联科学院西伯利亚分院理论及应用力学研究所的 T-325,T-326 超声速风洞连续或周期下工作的状态下进行的。研究的模型——截短的圆柱锥直径加长到 5，锥顶部角等于 30°和 60°。模型是用薄壁的圆柱套管带着锥形的头部，把它放在同样的张力秤上，这个秤借助于塔柱固定在风洞的壁上。在外套下面安置了等离子体发生器，它也固定在塔柱上。模型有可更换的头部，这个头部是尖的或截短了的锥。这些可变的头部是密实而且是可以排水的，锥部的截短部分的直径为 0.25，最大截面的直径 d_t/D=0.25。所有的研究是在模型的零攻角进行的。

在截短的锥顶端，安放等离子体发生器的喷管，出口管道的直径为 2~4mm，d_n/D=0.05~0.07。由等离子体发生器喷管出来的射流工况在实验中的声速流为 Ma_∞=2.0、2.5、4.0，超声速流 Ma_∞=6.0。在文献中曾经用到的等离子体发生器是直流的，给定气体的功率 4~6kW/g。等离子体发生器允许得到氮气的平均质量温度到 5000K，流量为 0.5~1.5g/s。

研究的特点在于所有实验都是利用小尺寸的等离子体发生器，它们可以放在模型里面，在 Ma=2.0~4.0 时，这些模型的外径为 40mm，在 Ma=6.0 时，这些模型的外径为 60mm。模型之所以尺寸很小，主要是由于不阻滞风洞管道的截面的限制，为了保持流动的计算参数，而且管子可以很容易放进去。

13.1 模　　型

超声速流动中的研究(Ma_∞=2，2.5，4.0)是在 T-325 风洞中进行的,模型的几何形状是由以下的实验条件决定的：

(1) 不堵塞流动，模型的外径为 40mm；

(2) 模型的长度为 200mm，要能保证把等离子体发生器置放在模型的里面；

(3) 模型的鼻端应该能放在 T-325 风洞的工作端，那里安排了光学窗口；

(4) 模型的锥部必须是钝头的，为了置放等离子体发生器的喷管和引射出等离子体射流。

在图 13-1(a)给出了模型的全貌，鼻端测量部分是用薄壁的套管，它们和应变秤连在一起，这个秤是在一个保护套里面。测量锥部的静压是靠 10 个孔，而在圆柱部分有 6 个孔，在模型内部，在锥套和等离子体发生器之间有两个测量内压的点，它们允许校正秤的指示，这是由于内部压力改变所引起的。图 13-1(b)表明了整个设备的模型。这里，等离子体发生器是靠塔柱来固定的，塔柱又是固定在风洞管壁上，所以对测量气动阻力的模型不产生任何影响。图 13-2 表明了模型置放在风洞里面的情况。等离子体发生器安放在模型的套管中，带有间隙。这个间隙是等离子体发生器和锥型头部的间隙，它们使秤的测量得以完成，不至于干扰。等离子体喷管和套管之间的间隙，尽可能小，主要是为了保证内部气体的流动。图 13-3(a)表明了等离子体发生器的喷管在模型鼻端部分的位置，锥部表面压力的测量靠的是测压孔，它是用两个长的而且不同角度的，主要是为了减少它们之间距离对测量的影响(图 13-3(b))。

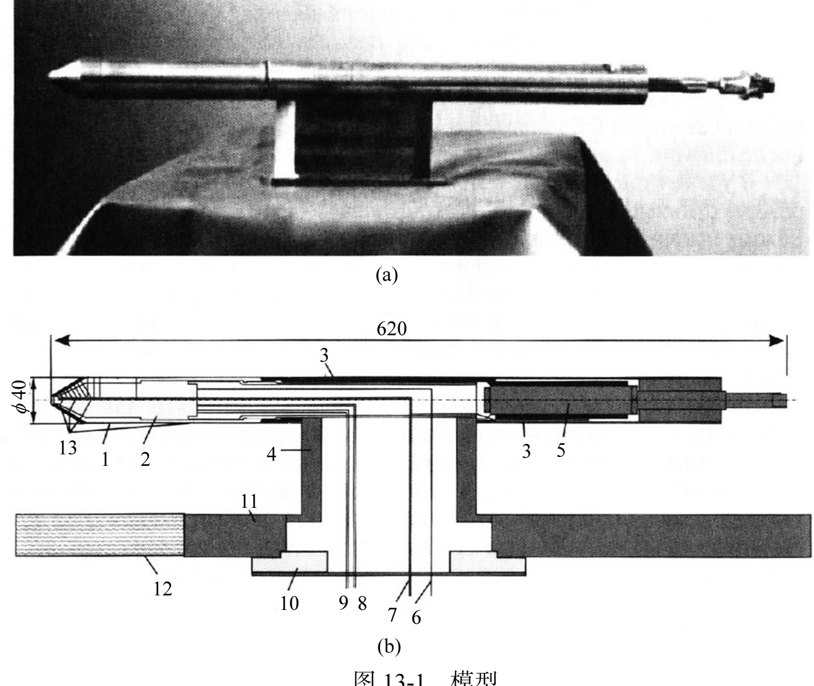


图 13-1　模型

(a) 全貌；(b)结构

1. 测量套管；2. 等离子体发生器；3. 外鞘；4. 塔柱；5. 应变秤；6. 为了测量压力的气压计；7. 氮气进气口；8. 电源的引线：9. 冷却系统；10. 模型与管壁固定的部件；11. 风洞工作端的壁；12. 风洞的光学窗口；13. 模型表面的测压孔

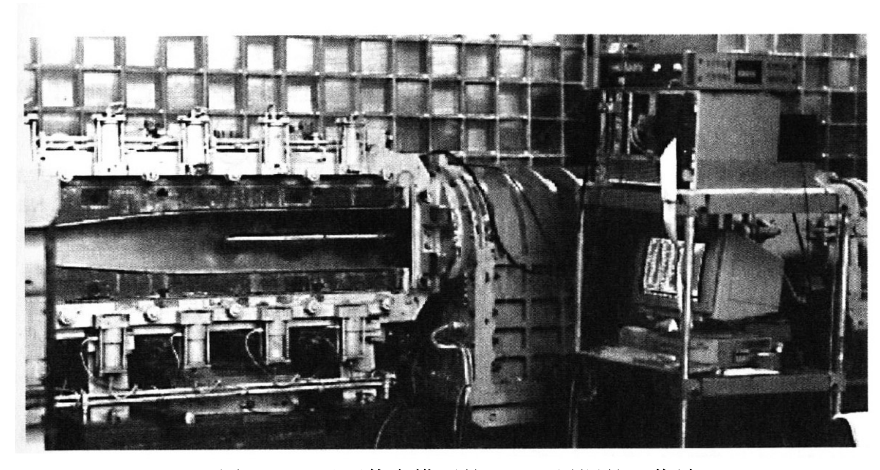


图 13-2　里面装有模型的 T-325 风洞的工作端

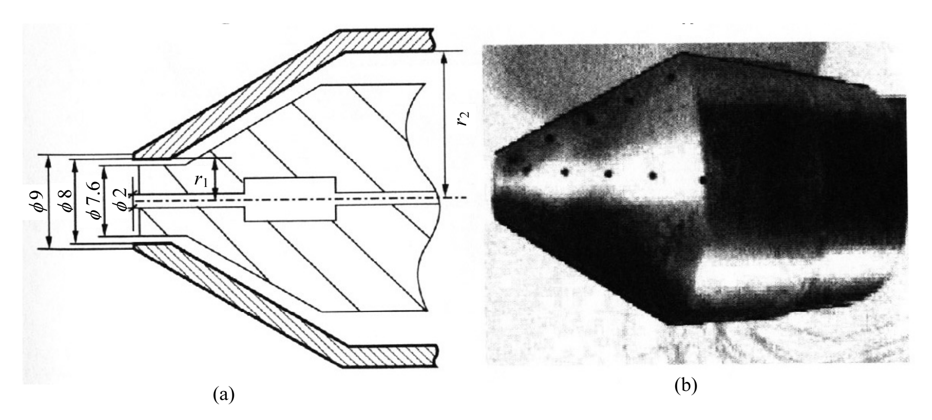


图 13-3　安放等离子体发生器的喷管

(a) 模型的鼻端(r_1=4mm, r_2=17.5mm)；(b) 锥部表面的测压孔的安排

13.2　等离子体发生器

在实验中所用到的等离子体发生器是直流并带自稳弧长的，而且在阳极表面有气动搅拌生成的阳极斑，工作气体选择氮气,因为它的物理性质接近于空气，而且氮气允许用钨作阴极，因为它的腐蚀很小。阴极斑稳定在阴极环节的中心，是靠六个切向孔射出的旋涡流来稳定的。图 13-4 为放电室和喷管的结构，并表明了发生器各个部分的基本尺寸。

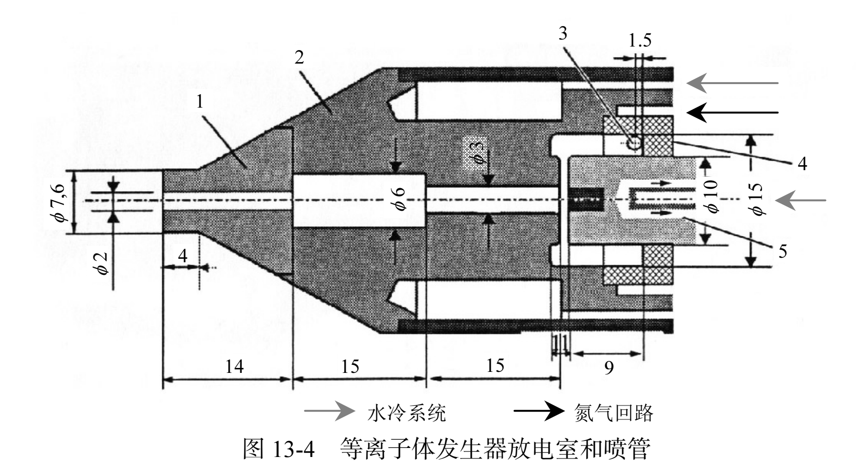


图 13-4　等离子体发生器放电室和喷管

1. 喷管；2. 阳极；3. 在产生氮气环形旋涡流的切向孔；4. 绝缘体；5. 阴极；

等离子体发生器与电源的连接在图 13-5 中表明。对等离子体发生器供给氮气是靠直径为 0.5 mm 的测压孔实现的。气体的流量标定是靠浮子流量计在等离子体

发生器投入运行以前，又不存在外流时实现的。在喷管的出口，射流的马赫数 $Ma_j=1$，但压力高于流动中的静压。等离子体射流的流动工况不是计算值，喷管断面压力对流动中静压之比(不是计算射流的参数)大于 1，这样流动工况的特点在于，在射流中存在着很微弱的超声区，而且在喷管后的断面形成“水鼓”现象。等离子体发生器的总体图在图 13-6 中。

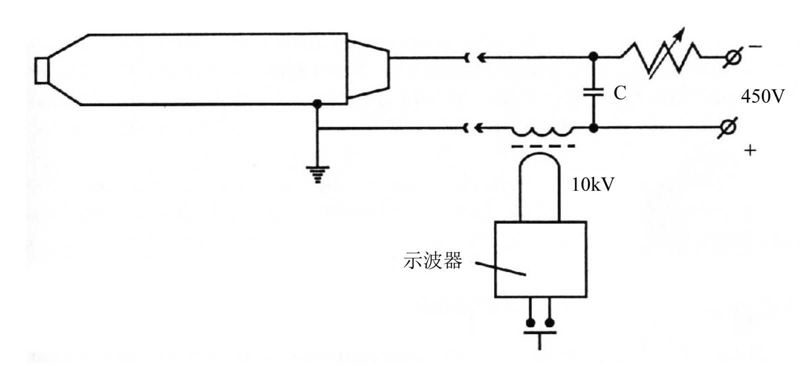


图 13-5　等离子体发生器的电源回路

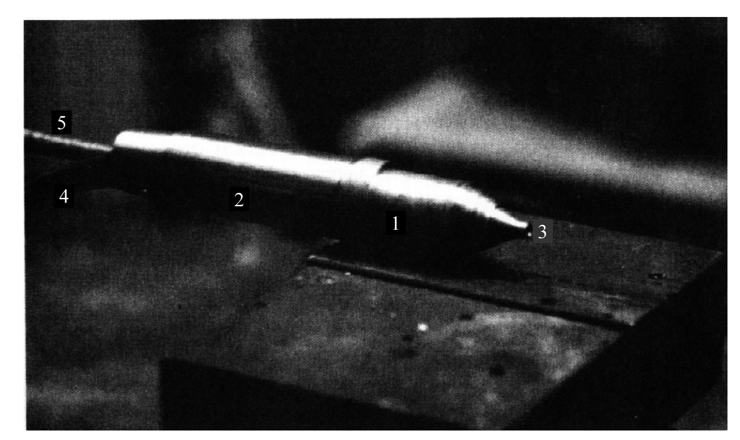


图 13-6　等离子体发生器的总体图

1. 等离子体发生器；2. 套筒；3. 喷管；4. 冷却水及给气管；5. 电源线

电性能(弧流和弧压)是用安培表和伏特表测量，它们的精度不低于 0.5 级。在一系列的实验中，电流电压是靠数字存储示波器 C9-13 测量。在等离子体发生器工作室中的压力是靠压力应变传感器来测量的，等离子体的投入运行借助于振荡器。

等离子体发生器的工况在 T-325 风洞运行之前加以调整，在实验期间，等离子体发生器的工作参数仅仅是用于控制和记录。

13.3 实 验 结 果

实验表明等离子体射流在来流中的流动有两种稳定的工况：第一种是 SPM(射流短暂进入来流)工况，第二种是 LPM(射流长时间进入来流)工况，在 LPM 的射流中，可以形成几个“水鼓”(图 13-7)。

在 SPM 的工况中，在喷管的断面后面发生超声速流，但是不形成“水鼓”。由一种工况向另外一种工况的过渡，其特点在于脉动流。图 13-8(a)表明了射流流动在不同的时间的摄像。图 13-8(b)是它们相应的流动结构的纹影照相。

在进入流动的长射流中，在射流的头部形成了联结的斜跳跃，而在模型的锥部上面形成吊挂的跳跃(图 13-8(a)1)。在过渡工况时，这两种跳跃就转换成一个，离开头部的射流，同时射流处在跳跃之前的那一段分离，同时被流动带走了。它相对于流动的速度小于声速，可以观察到没有激波扰流，它们分成了射流段(图 13-8(a)2)。在模型前短射流进入工况时，就形成了一个跳跃，它是离开射流的头部(图 13-8(a)3)。这样流动的性质和变长度锥的钝头部前的流动一致。在短锥里面，可以观察到一个跳跃。锥的长度大概是钝头部直径的一倍半，形成了斜跳跃，这个斜跳跃是和锥体的尖端连起来的，同时在锥表面有一个悬挂的跳跃。如果当锥的长度大概等于钝头直径时，就会发现围绕钝头的头部有脉动的工况。此时，和它一起的跳跃将会从锥的端部脱落，而且转换成钝头端部的一个可去的跳跃[10]。同时，如果锥的端部足够尖，就可能产生没有冲击的绕流。

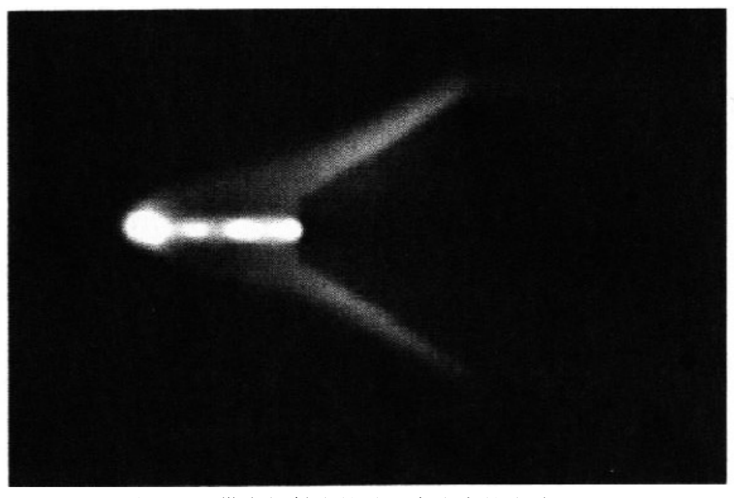


图 13-7 带有长射流的进入来流中的流动工况

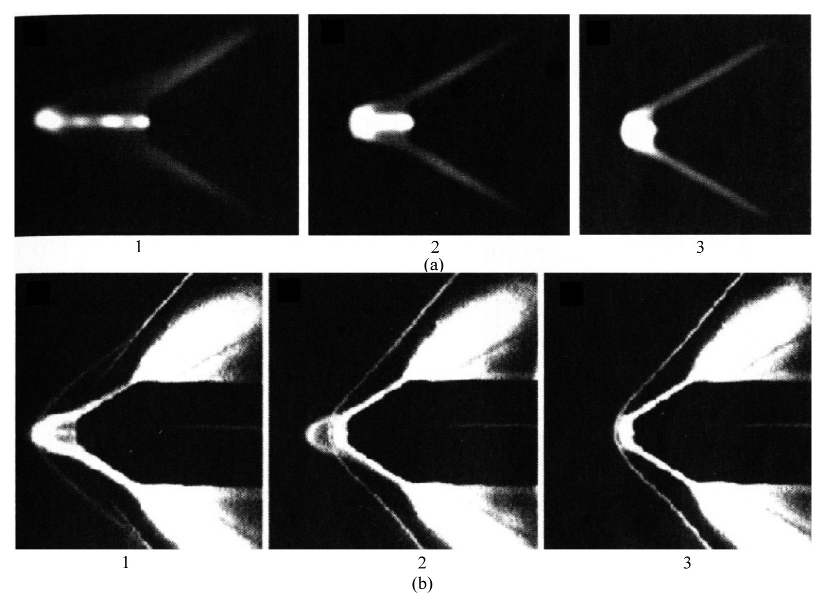


图 13-8　射流在流动中的图像(马赫数 Ma_∞=2.0)

1. LPM 工况；2. 过渡区；3. SPM 工况

(a) 射流不同时间的照相；(b) 纹影照相

对等离子体射流进行的气动特性测量，是在两个绕流模型的定场工况下进行的：带着长的或短的射流到流动中，模型表面的压力测量表明压力的基本改变是在锥形的头部上。在圆柱部分，压力几乎是不取决于射流的供给(图 13-9)。射流的供给导致在模型锥形部分的表面压力的减小。最大的表面压力减小是在 LPM 工况中(图 13-9)，压力系数减少 25%~30%。而在 SPM 工况情况下，压力的减小仅仅是 3%~5%。

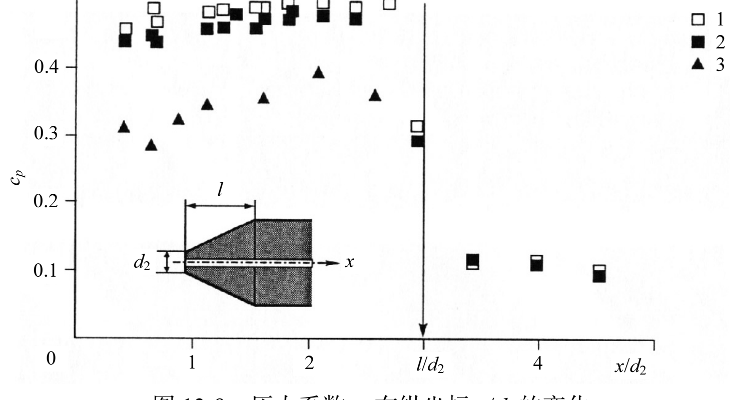


图 13-9　压力系数 c_p 在纵坐标 x/d_2 的变化

1. 没有射流的钝锥；2. 钝锥，SPM 工况；3. 钝锥，LPM 工况

力的测量表明射流的 LPM 工况下模型正面阻力下降到 60%，在 SPM 工况下，阻力的减少不多于 15%，见图 13-10。

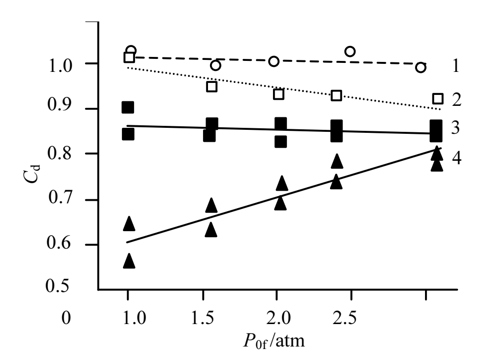


图 13-10　阻力系数 C_d 和流动总压 P_{0f} 的关系，Ma=2

1. 带着尖锥的模型；2. 带着钝锥的模型(带等离子体发生器，但没有射流)；3. SPM 工况；4. LPM 工况

等离子体射流减少阻力的有效性可以用阻力的功率减少量对供给的电功率之比来表示

$$\eta = \Delta C_d \cdot q \cdot S \cdot V / Q_j$$

式中，ΔC_d 为在等离子体射流作用下的阻力改变系数；q 为来流的动力学压力；S 为模型的横截面；V 为来流的速度；Q_j 为产生等离子体射流所需的电功率。

在来流阻滞压力为一个大气压时，对 LPM 工况情况，η =1.98；对 SPM 工况，η =0.5。这表明这种带有长射流深入流动的结构具有优越性。等离子体射流的工况可以用于以下的参数来表征 $p = P_{0j} / P_0'$，其中，P_{0j} 为等离子体射流的全压力，P_0' 为在直跳跃前的来流的全压力。在超声速流 Ma_∞=2 这时的阻滞压力为一个大气压，对 LPM 工况(图 13-8(a)1)来说，相应的 p=3.8，而对 SPM 工况(图 13-8(a)3)来说，相应 p=5.0。在图 13-8(b)2 中，都表明了中间的过渡工况，对它们来说相应的 p=4.4。对于有不稳定流动的过渡工况，它是在射流与迎流的相互作用的情况下，可以观察到 $4.1<p<4.5$，可以取其临界值 p_{kp}=4.3。

13.4　模型的跨声速绕流

模型和等离子体射流的跨声速绕流在 Ma=6 时不同于上面所描绘的那样，这个时候在流动中的阻滞压力大大超过大气压，有时可能达到几十个大气压。在这种条件下，为了保证必需的参数 p，应该增加在等离子体发生器中的压力。在等离子体发生器喷管的圆柱管道中存在导致不能计算的强烈膨胀的射流流动。而且

只能实现带着很大参数 p 的 SPM 工况。因此为了研究等离子体射流相反方向流动对模型气动性能的影响时，在超声速绕流中必须有一种有等离子体发生器产生的超声速的等离子体射流工况，$Ma_j>1$。按照预估的实验我们选择了 $Ma_j=2.5$。这就接近于等离子体发生器喷管工作的计算工况。等离子体发生器结构的另外一个特性是当 $Ma=6$ 时，可以利用等离子体发生器的阳极和阴极在试车时的短路现象。这个可以由于高压振荡器的出口电压引起了很强的电磁干扰，它就很困难记录不同接收器的电信号。

在实验中应用的是直流的等离子体发生器,并带有自稳弧长和阳极表面有气动移动的阳极斑。阴极斑一般是形成在阴极的中央，并且是在有圆柱凸台的钨电极上，外面有工作气体的旋涡流。等离子体发生器的基本尺寸是基本的照相机的尺寸，相当于在超声速实验中等离子体发生器的尺寸。如图 13-11(a)所示。对于阳极和阴极间的分流弧，可以借助于钨棒短时间的短路，这个时候由阴极在极短的中间时间(0.1s 的量级)借助于磁体来运动。在实验中研究了锥形超声速喷管带着短的圆柱出口管道，长度 3mm。在等离子体发生器喷管的出口以及在它的圆柱部分都有直径为 0.5mm 的孔，它们是安放在距喷管的端部 2 mm 的地方(图 13-11(b))，这就允许

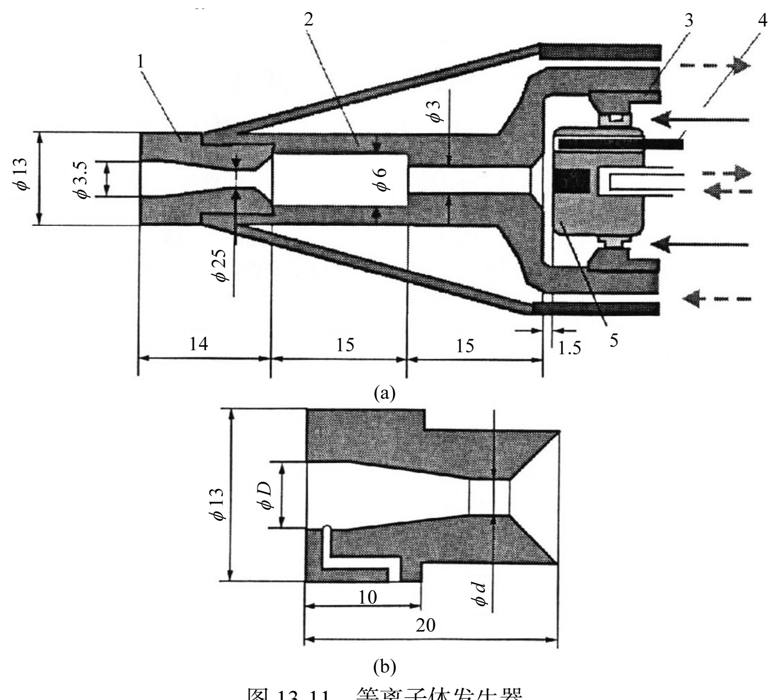


图 13-11　等离子体发生器

(a)放电室(b)喷管(D=3.5mm，d=2.5mm)

1. 喷管；2. 阳极；3. 绝缘体；4. 钨棒；5. 阴极；----► 水冷系统；——► 氮气

测量等离子体发生器出口的压力，同时决定等离子体射流的马赫数。在实验中应用的喷管的临界直径为 2.2mm，出口的直径为 3.5mm。喷管出口的马赫数对上述的几何形状为 2.5，而且考虑是理想气体的模型。等离子体发生器的阴极和阳极部分的照相在图 13-12(a)中。等离子体发生器和喷管组装在一起的总图放在图 13-12(b)中。等离子体射流的工况的调节是由喷管临界直径、平均质量流的温度、阻滞压力以及喷管的临界直径，喷管出口的直径确定。等离子体发生器工作的工况在 T-326 风洞试车以前就确定了。在实验过程中，等离子体发生器的参数仅仅是监视和记录。

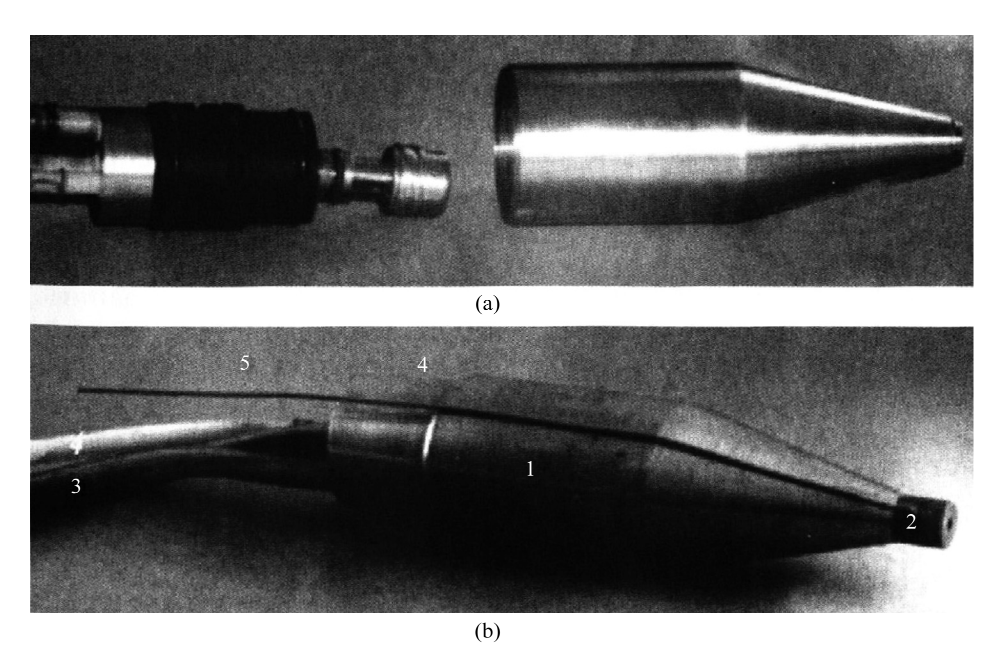


图 13-12　已装备好的等离子体发生器

(a)阴极和阳极；(b)全貌

1. 等离子体发生器；2. 喷管；3. 冷却管和工作气体的进口；4. 电流引线；5. 压力信号的接受管

等离子体射流的参数(气体的流量、对撞流的压力比、等离子体流的电功率、出口的射流直径)的选择是在实验的结果中确定的，而它们又是在超声速流完成的工作过程中确定的。图 13-13 表明了正在工作的等离子体发生器的模型壁端。

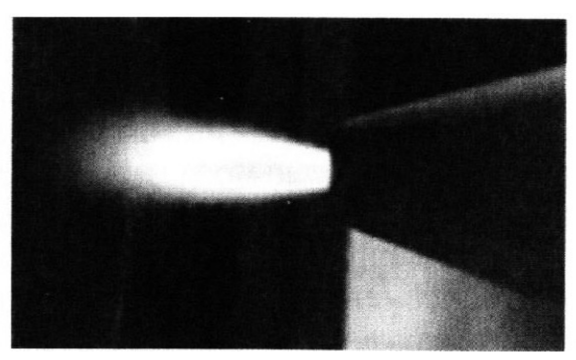


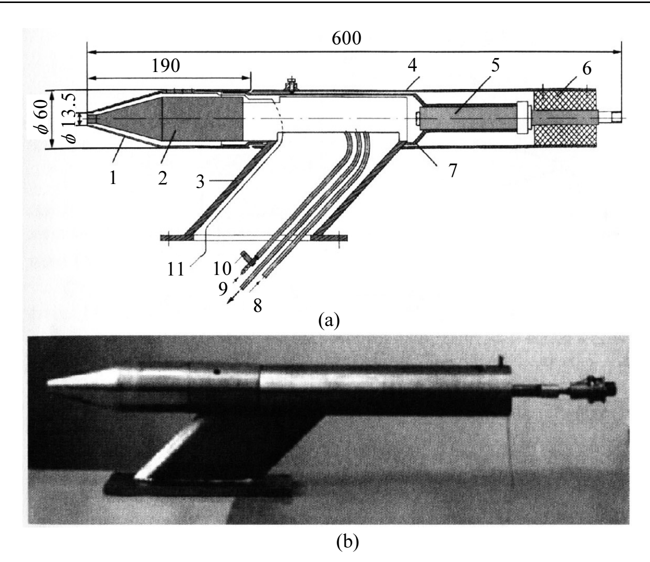
图 13-13　等离子体射流不流动时喷管出口的照片

射流的温度是利用下述特征参数的测量值计算确定的：等离子体发生器混合室中的压力、氮气的流量、电弧的功率和等离子体发生器的效率。等离子体发生器混合室的压力是靠应变秤、传感器来测量的，这和在模型表面测量压力的传感器相似。为了控制在喷管出口射流的工况，也测量了静压，氮气的流量，测量是靠浮子流量计和放在流量计上的压力传感器，在不同的实验中流量大概是 0.9~1.3g/s。为了确定等离子体发生器的电功率，进行了电弧、电流和电压的测量，它们是用不低于 0.5 级的电流电压表测量的，弧电压和弧电流比较典型的数值是 160~200V 及 60~80A。在计算中，假定仅仅有两个引出能量的方式，一个是靠等离子体射流，另外一个是靠冷却电极的液体，冷却水的温度变化是用差分热电偶测量，水的流量为 5.5L/min。在冷却系统中的压力为 4 个大气压。

作为模型曾经选择了截短的锥圆柱体，所以在很大程度上可以利用实验数据，这些数据是在超声速的工况下得到的。模型的尺寸(直径为 60mm，长度为 600mm)相应于在 T-326 风洞中实验的气动条件，模型的最大端面直径 60mm，这是在非阻滞流动中可能的最大直径，可更换的钝头头部具有的半角θ_c=15°或 30°。钝头的直径为 15mm，装备好的系统图和带有头部半角为 15°的照片表示在图 13-14(a)、(b)。

模型测量部分的头部是一个薄壁的套筒，而且上面装有应变秤，这些应变秤是在模型的尾部，而且带有专门的套子，等离子体发生器处在模型的里面，而且是固定在一个架子上。它不会对所测量的模型阻力产生影响，在模型头部有 14 个孔，是为了测量压力的，其中，4 个测压孔是在圆柱部分，在锥和等离子体发生器之间有一个测量内压的点。

模型的尺寸已接近于 T-326 风洞的临界值(这是根据阻滞流确定的)，模型是放在一个架子上，安置在风洞的位置，如图 13-15(a)所示，这样使得头部可以经过光学窗口观察到，同时模型的后部是在风洞的扩散带，见图 13-15(b)。这样的安放是根据一系列预先的实验结果选择的，这样就可以使得喷管在我们所计算的情况下工作。



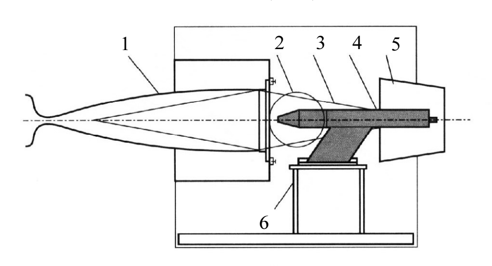
(a)

(b)

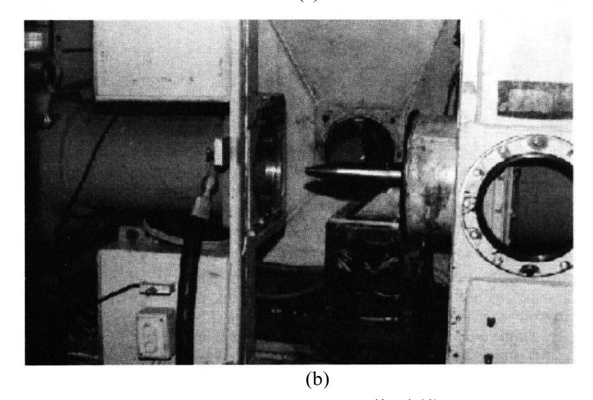
图 13-14　模型

(a)位置；(b)外形

1. 头部；2. 等离子体发生器；3. 台架；4. 圆柱部分；5. 应变秤；6. 绝缘体；7. 固定模型头部的支架；8. 冷却液体的进出口；9. 工作气体(氮气)的进口；10. 热电偶；11. 测压管



(a)



(b)

图 13-15　T-326 风洞工作端模型

(a) 位置；(b) 外形

1. 喷管；2. 光学窗口；3. 马赫锥；4. 模型；5. 扩散器；6. 模型的固定支架

13.5　实 验 方 法

模型的阻力是用应变秤测量的，测量范围为 0~100H。模型的阻力数量由应变秤考虑到模型内部的压力信号确定

$$N = F + P_{\text{int}} S_{\text{int}}$$

式中，F 为由应变秤所确定的力；P_{int} 为模型内部压力；S_{int} 为模型内锥投影面积（$S_{\text{int}} = 2.319 \times 0.1^{-3}\text{m}^2$）。

模型表面的静压借助于 14 个温度补偿的应变秤的接收器。在图 13-16(a)和图 13-16(b)中表明了带着角度为 30°和 60°的头部的测压孔的位置。模型头部 30°的带有测压孔位置的照片表示在图 13-17 上。每一个测量静压的信号接收器都带有单独的电源，接收器的信号先放大，然后转换成 16 个通道，12 比特，数字转换器而且输入电脑，在每一次运行之前和运行之后这些信号都要由接收器标定，它们的测量静压的相对误差不超过 0.5%。等离子体发生器工作时，接收器的信号表示如图 13-18 所示。

在等离子体发生器与头部壁之间的平面上进行模型内部压力的测量是为了校正应变秤的测量误差。既然平面的内部面积要比在头部和等离子体发生器喷管之间缝的面积大很多，所以在所有模型内部的表面压力是不变的，模型内部压力的测量仅仅在一个点上，借助于表面应变膜片。测量一开始是在等离子体发生器投入运行的前几秒钟，在每一次实验前后，都要进行接收器的标定。在图 13-19 中显示了实验时接收器的信号示例。在 T-326 风洞工作端的外面，布满了接收器，这就要求降低噪声的影响，这个噪声是在测量压力的时候由等离子体发生器工作引起的。

流动的波动结构借助于纹影显像，纹影显像是根据仪表阴面的研究，仪表的线直径为 200mm，阴面的照相被录像机记录。信号从放电时就被录像机记录，等离子体发生器的工作和跨声速的射流的流动也被摄像机同时记录下来。

由于超声速流动等离子体发生器在实验的时间内工作不超过 20s，所以实验只在三个滞阻压力分别为：20atm、30atm、40atm 下进行。在所有的工况下，马赫数都等于 6.0，而且变化不大。对于三个滞阻压力的情况，测量的是模型的阻力以及模型表面的压力分布。

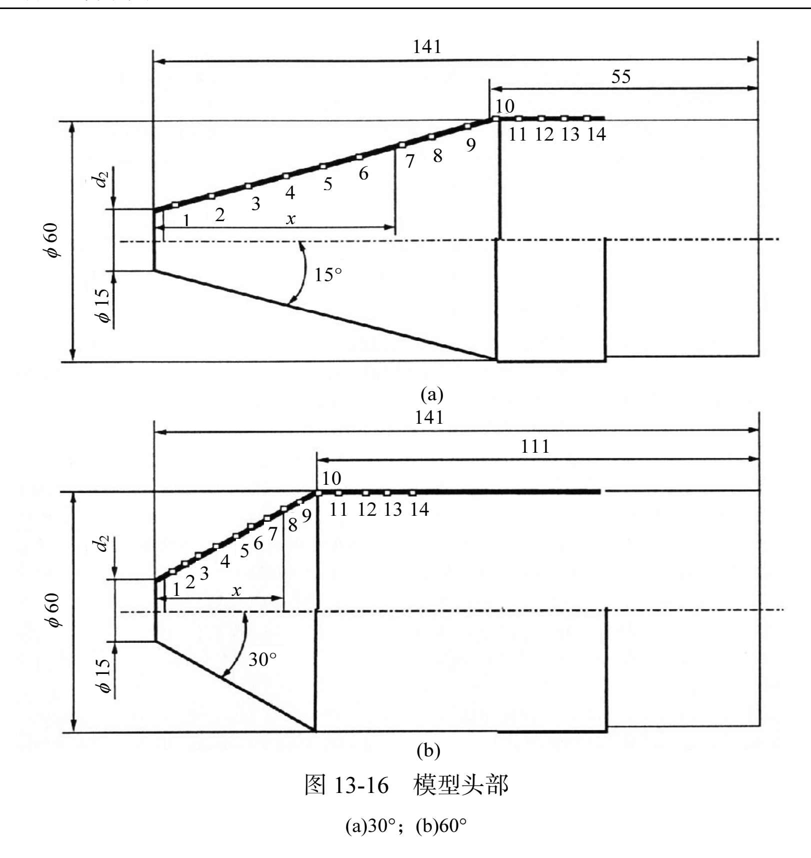


图 13-16　模型头部

(a)30°；(b)60°

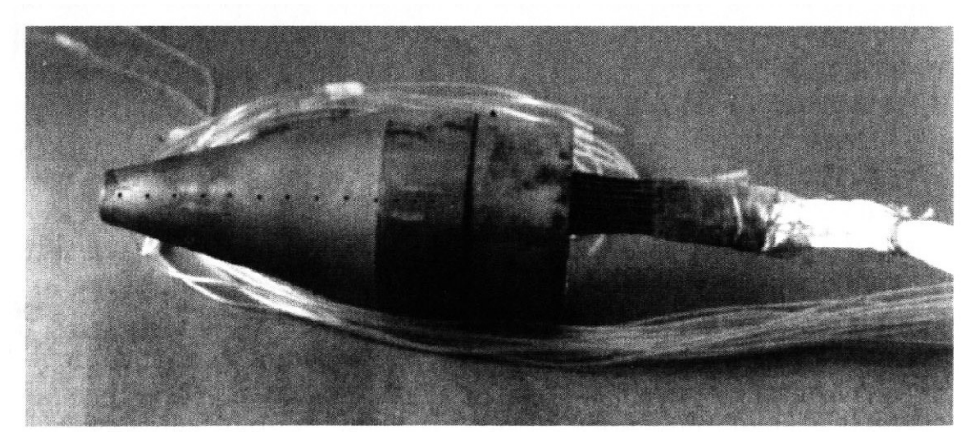


图 13-17　带着测压孔的模型的头部

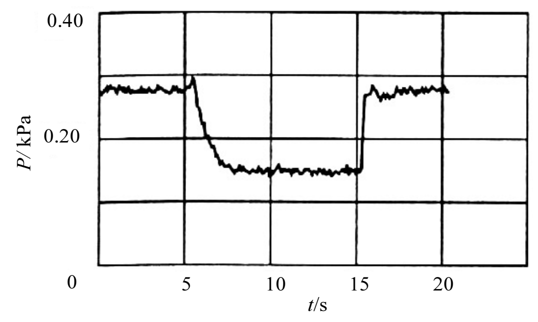


图 13-18　在等离子体发生器工作时模型表面的静压信号图

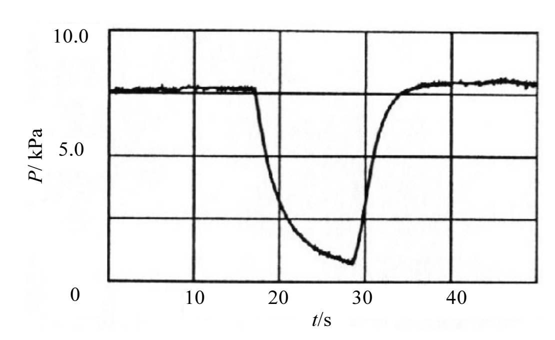


图 13-19　在等离子体发生器工作时模型的内部压力信号

13.6　实 验 结 果

在不同等离子体射流和来流的参数下，如马赫数 Ma=6，Ma=2，我们观察了长的 LPM 模型的绕流，也观察了短的 SPM 进入流动的射流。在 LPM 的工况下，在等离子体射流中，形成了一个甚至更多个“水鼓”，在 SPM 的工况下，“水鼓”没有形成。在射流中，喷管后的流动在来流的相互作用下，形成了类似于蘑菇的射流，图 13-20 为等离子体射流带有 Ma_j=2.5 及不同的喷管出口截面的摄影。

实验的结果表明在超声速流的情况下有两个稳定流动的工况：带有长的 LPM(图 13-21(a))及短的 SPM(图 13-21(b))。当来流的阻滞压力不同时，而且也发现了过渡工况，这个时候射流的流动带有脉动性质。

在图 13-22 中，列出了摄像以及相应的纹影照相。模型为 15°。在图 13-22(a)中，相应于稳定的 LPM 工况，b—LPM→SPM 的过渡工况；c—SPM 的工况。正如在超声速流的情况下，等离子体射流与来流相撞大大地改变了流动的激波图像，头部的激波往前移，在稳定的 LPM 工况情况下，在等离子体射流中形成了“水鼓”结构(图 13-22(a))，而且观察到仅仅有一个激波是离开等离子体端部的。在过渡工况中，可以看到两个激波，它是离开射流的和截短锥底部的(图 13-22(b))。在 SPM

工况下，在射流的端部仅仅发现一个稳定的波(图 13-21(b)、图 13-22(c))。

类似的流动的图像在绕流锥带着 30°半角的(图 13-23)。压力在模型头部表面的分布表明最强烈的压力减少是在 LPM 工况中发生的，是在锥的头部。在圆柱部分压力变化很弱，见图 13-24，SPM 工况导致了压力改变很小。

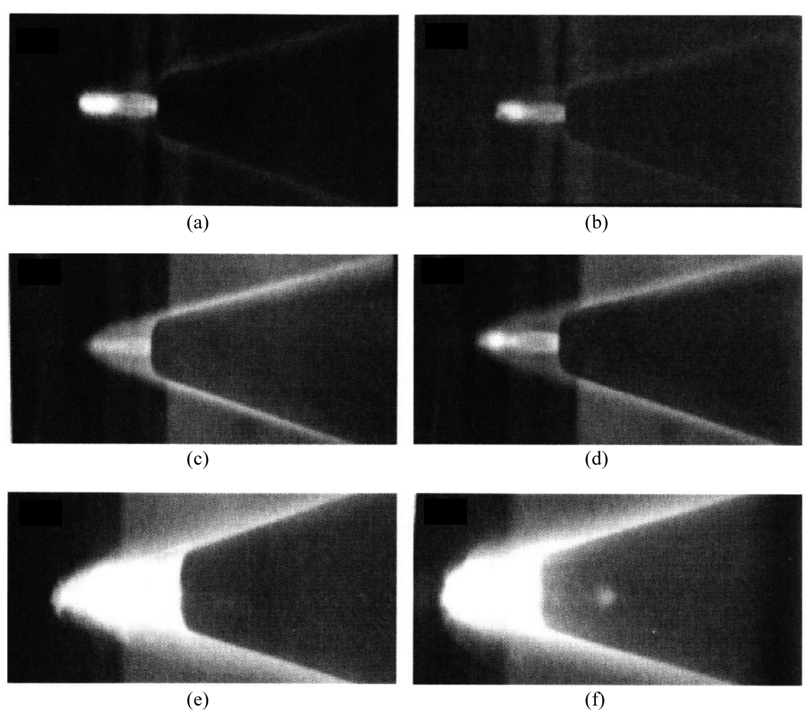


图 13-20　在不同的等离子体射流参数下的模型的照相

照片序号	P_0/atm	P_{0j}/atm	G_j/(g/s)	T_{0j}/K	D/mm
(a)	21.8	4.3	0.65	2560	3.0
(b)	30.2	4.2	0.64	2090	3.0
(c)	31.4	4.8	0.97	2090	3.0
(d)	31.4	5.4	1.07	1840	3.0
(e)	29.8	5.7	0.86	4200	3.5
(f)	41.8	4.7	0.93	6820	4.2

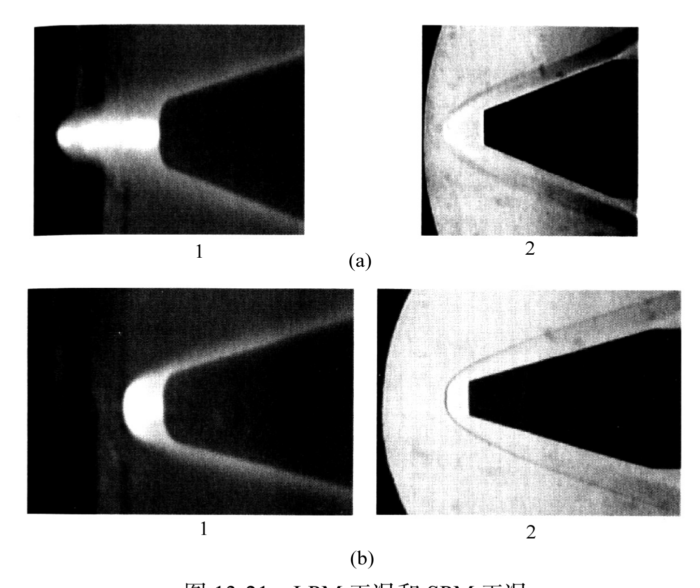


图 13-21　LPM 工况和 SPM 工况

(a) LPM 工况(P_{0f}=29.2atm)；(b) SPM 工况(P_{0f}=18.8atm)

1. 摄像；2. 纹影照相

(a)

(b)

(c)

图 13-22　摄像和纹影(模型为 15°)

(a) LPM 工况(P_{0f}=39.7atm)；(b) LPM → SPM 过渡工况(P_{0f}=29.2atm)；(c) SPM 工况(P_{0f}=18.8atm)

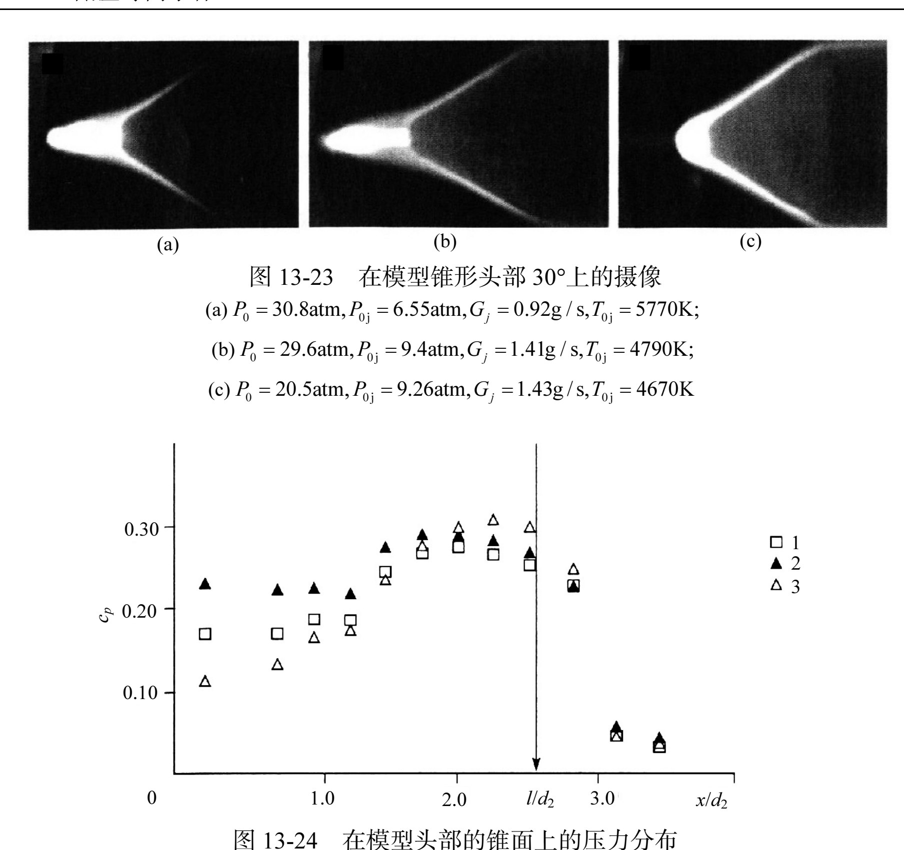


图 13-23　在模型锥形头部 30°上的摄像

(a) $P_0 = 30.8\text{atm}, P_{0\text{j}} = 6.55\text{atm}, G_j = 0.92\text{g/s}, T_{0\text{j}} = 5770\text{K}$;

(b) $P_0 = 29.6\text{atm}, P_{0\text{j}} = 9.4\text{atm}, G_j = 1.41\text{g/s}, T_{0\text{j}} = 4790\text{K}$;

(c) $P_0 = 20.5\text{atm}, P_{0\text{j}} = 9.26\text{atm}, G_j = 1.43\text{g/s}, T_{0\text{j}} = 4670\text{K}$

图 13-24　在模型头部的锥面上的压力分布

13.7　测量结果的比较

超声速及跨声速中的射流的流动结果的比较是很有趣的,根据文献[2]、[3]如何表征流动参数 $p = P_{0\text{j}} / P_0'$，这里 $P_{0\text{j}}$ 为等离子体射流的压力，P_0' 为来流在直接跳跃后的完全压力。在超声速流当马赫数 $Ma_\infty = 2.0$ 对 LPM 工况来说[图 13-8(a)]，相应 p=3.8，可以看得很清楚头部激波及悬挂跳跃；SPM 工况[图 13-8(c)]，相应 p=5.0；在图 13-8(b)中，是中间过渡工况(p=4.4)。在里面也放上了两个工况的照片(曝光时间接近于 0.01s)，在 $4.1 < p < 4.5$ 的过渡区域里，可以观察到在射流与来流相互作用的区域，有明显的不稳定流动的过渡工况。所以 p 的临界值可以认为是 p_{kp}=4.3，类似的图像也可以在跨声速流 $Ma_\infty = 6.0$ 和 Ma_j=2.5 的情况下观察到(图 13-23)。但是特征参数 p 有些不同。LPM 工况[图 13-23(a)]相应 p=2.5，SPM 工况[图 13-23(c)]相应 p=4.0。在图 13-23(b)中，表明了中间过渡工况(p=3.4)。

应该指出，对于热等离子体射流，p_{kp} 要比在冷射流相同条件的情况下高一些

(p_{kp}≈3)[2]。这可能用以下来解释，在等离子体射流中，阻滞温度要比冷射流中高出一个量级[2, 3]。而密度要比冷射流中低一个量级，很清楚，在等离子体射流中，而且又是流动在不动的介质中，头一个“水鼓”的长度要比在冷射流中小10%~20%。要恢复它们的长度可以用在等离子体混合室中增加压力来实现[11]。在我们的情况下，这个是用 p_{kp} 的增加来表示。

在图 13-10 中，表明过有效阻力系数的数值，这是在 60°锥的模型 $Ma_\infty = 2.0$，$C_d = X / qS$ (X 为模型的阻力，q 为速度压差，S 为模型的横截面面积)对于不同的流动阻滞压力 P_{0f} 来说，它是根据应变秤测量得到的结果。这个实验是在尖锐的钝锥(点 1)、没有等离子体射流钝锥(点 2)、带等离子体射流(点 3)的情况下进行的。在所研究的参数范围内，最大的阻力是尖锥，类似的关系在 $Ma_\infty = 6.0$ 表明在图 13-25 中。可以看到，钝锥的阻力要小很多，这可以用以下来解释，即使在没有射流的工况中，在边上面和锥型部分交叉的上面，形成了降低压力的区域[12,13]。除此以外，没有测量作用在模型头部盘上的阻力。

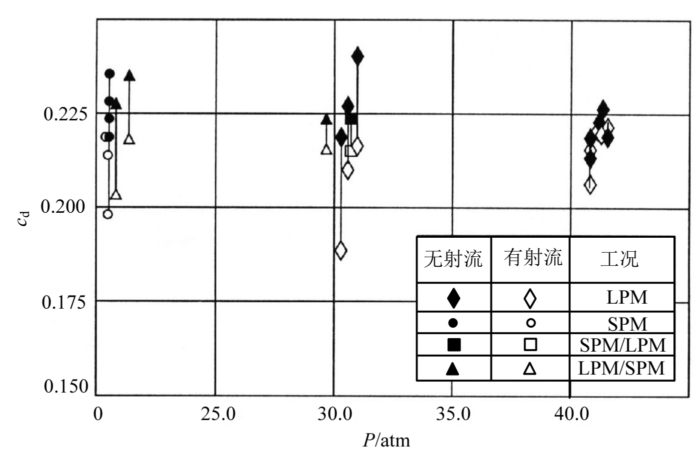


图 13-25　M=6 的等离子体射流的模型的阻力系数与不同阻滞流压力的关系

1atm=1.01325×10^5Pa

等离子体射流大大地降低了模型的阻力，实验数据形成了两组：一组是强影响的(相应于 LPM 工况)，另一组是弱影响的(SPM 工况)。在第一种情况下，可以观察到降低阻力的效应到 45%，这是在 $Ma_\infty = 2.0$ 的情况下，到 25%是在 $Ma_\infty = 6.0$ 情况下。在第二种情况下，阻力降低不大，在 15%的时候 $Ma_\infty = 2.0$，在 5%时 $Ma_\infty = 6.0$。从整体来说，这个结果是很明显的，因为在 LPM 工况下，射流很深地进入到流动中。这就导致了锥的顶部角度的减小。

图 13-9 表明了压力系数的数值 $c_p = P / 2q$ 中(P 为模型表面的压力)，它取决于量纲为 1 的坐标 x/d_j。$Ma_\infty = 2.0$，在图 13-24 中对应于 $Ma_\infty = 6.0$。可以

看到出现射流流动的两个工况。在两种情况下，当给出等离子体射流时，在模型的头部大大地改变了压力，也就是减少了流动物体的阻力。这意味着在模型的头部重新组织流动，但是在 Ma=2 时，LPM 工况导致锥的所有表面压力的减小，同时如 Ma=6 时，在鼻端的压力减少，而且在接近于圆柱部分压力增加不明显。

13.8　实验结果与数值计算结果的比较

为了比较计算和实验的数据,并分析在绕流钝头锥和等离子体射流相遇时所完成的数值计算结果[13]，数值计算的研究是在三元无黏性的欧拉方程基础上进行的，在保守的情况下，气体的流动被认为是不稳定的，在开始是给定的参数，解欧拉方程用有限元法，对时间是显函数，对空间坐标是隐函数，是一个坐标中心的二阶微分系统，准确度是带有平滑过渡的。为了得到一个稳定的解，利用了对时间渐进计算和弱单调的完全透明的保守方法，所得到的解属于边界函数的类型。模型的几何形状是带钝头的锥头部，参数如下：半角θ_c=30°，圆柱部分的直径对端部直径之比 $d_3:d_2=5:1$，喷管直径对端部直径之比 $d_1:d_2=1:4$，自由流的参数 $Ma_\infty=2.0$，攻角α=0，阻滞温度 $T_{0\mathrm{f}}=283\mathrm{K}$，在等离子体喷管出口射流的马赫数 $Ma_\mathrm{j}=1$。在所有的计算中，比热 $\gamma=c_p/c_v=1.4$，参数 $P=p_{0\mathrm{j}}/p'_{0\mathrm{f}}$，这里 $p_{0\mathrm{j}}$ 是射流的阻滞压力，$p'_{0\mathrm{f}}$ 是在直跳跃后的流动的阻滞压力，它的范围在 1.15~5.0。射流的阻滞温度 $T_{0\mathrm{j}}=5000\mathrm{K}$。这些参数的数值在实验中是最有代表性的，而且都实现过。

计算中也和实验中一样，得到了两个工况 LPM 和 SPM，在图 13-26 中，表明了长深入和短深入的这两种工况的等温线；同样也表明了相应的摄像图片。在图 13-27 中，表明了实验(点)和计算(线)压力系数 $c_p=p/2q$ 与量纲为 1 的坐标 x/d_2 的关系，$1.7\leqslant p\leqslant 4.5$，$d_2=9\mathrm{mm}$，$Ma_\infty=2.0$，$p_{0\mathrm{f}}=1\mathrm{atm}$。点 1 相应于没有射流的情况，点 2 为 SPM，点 3 为 LPM，这里可以很清楚地看到，在 LPM 和 SPM 两种工况下，压力分布的差别。在两种情况中，都可以发现模型表面的等离子体射流很显著地改变了压力的位置。最好的一致在 LPM 的流中(三角形点)，此时的计算就有 $P=3.2$，在 SPM 情况下，$P=1.7$。

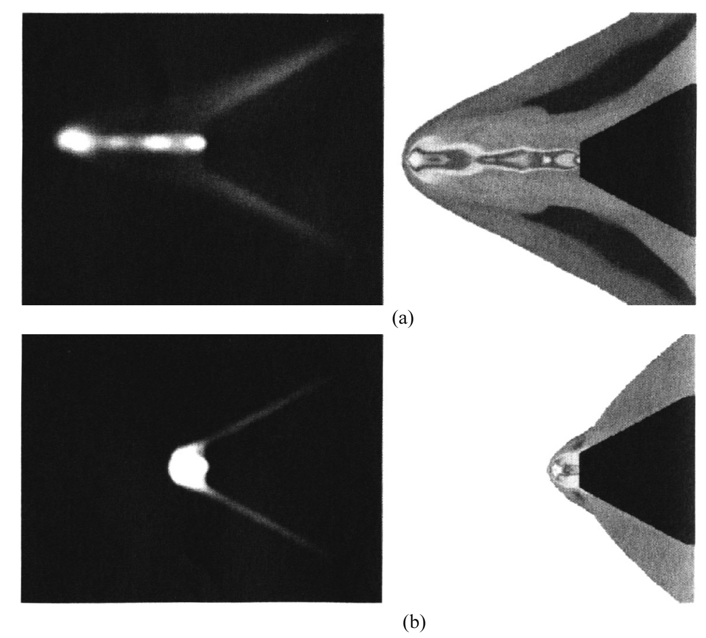


图 13-26　摄像图片及计算的等温线

(a) LPM (p=3.2)；(b) SPM (p=1.7)

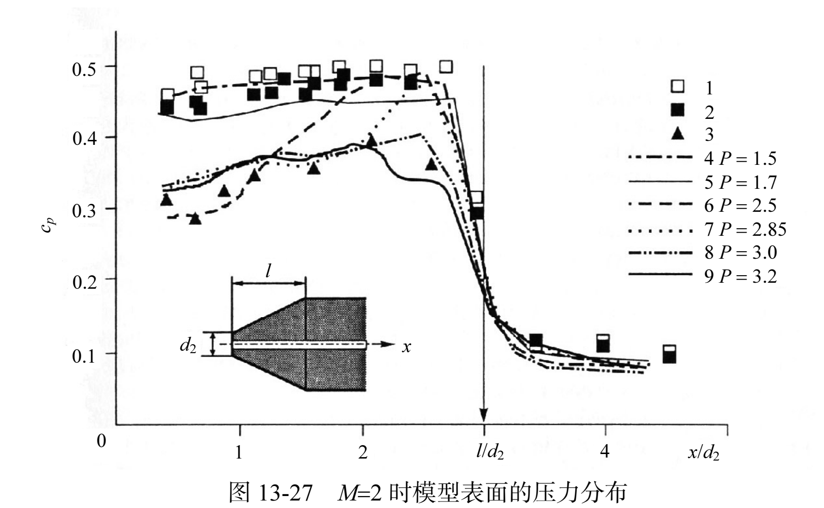


图 13-27　M=2 时模型表面的压力分布

1. 没有射流的钝头锥；2,3. 有射流的钝头锥 SPM 和 LPM 相应的工况，点为实验数值，见图 13-9；
4~9. 数值计算的结果

当然在确定 p 时有一些不确定性，这是和等离子体发生器中的不稳定过程以及在喷管的出口射流的不可计算程度有关，也和在电弧发生器放电时能量不均匀以及电能转变成动能的损失、在喷管中和喷管外的等离子体效应、边界层的脱离、

将来要实现短和长的进入等有关。等离子体效应、温度、几何形状也可能对 P 值有很大的影响，但是在这个工作中没有研究过。计算结果表明 LPM 工况可以在 $2<P<4.5$ 范围内实现。在其他的场合是建立了 SPM 工况。

对于研究理想气体在 $Ma_\infty = 2.0$ 情况下的欧拉方程和实验一致，这些基础表明了气体动力学在所探讨的流动中具有重大的作用。

在分析数值解和实验结果比较的基础上，可以得到以下结论：

(1) 对 SPM 工况，未足够膨胀的射流形成了液体回路，它们不引起头部的激波，而且向流动的上游移去，形成一个“水鼓”的流动结构，这个流动的图像表明在图 13-28a，相同的理想气体非等离子体射流的相互作用曾在文献[6]中研究过。

(2) 对 LPM 工况，在 $2<P<4.5$ 的情况下，射流被压缩，其横截面也很小，这样的射流具有很高的比冲，而且能透过激波，形成多“水鼓”结构(图 13-28(b))，带有一定的几个轴向的旋涡，特别是 LPM 的进入可能是相对长或相对短。

当实现的是短的 LPM 的工况时，锥的表面就形成了一个稀薄区，它可以有很大的尺寸，而且很有效地降低阻力。

长的 LPM 进入不会导致很大的降低模型表面的压力，在这种情况下引起的射流激波发生在足够远的地方，而且具有尖锐化的形式。此前，建立了弱的悬挂激波，它实际上对共同流动波结构的影响很小。

因此，当降低阻力成为最大时，存在一个参数值的范围。

尽管 SPM 和 LPM 的工况基本上都有过渡的模式，对于相对小的 p 值的射流，仅仅是在短进入的工况情况下才能发生。在这种射流的情况下，锥的表面形成一个循环区。它们是可以联结到锥的表面的(图 13-28(a))。在高的 P 值的情况下(有强烈的非膨胀射流)又重新形成了 SPM 的工况。

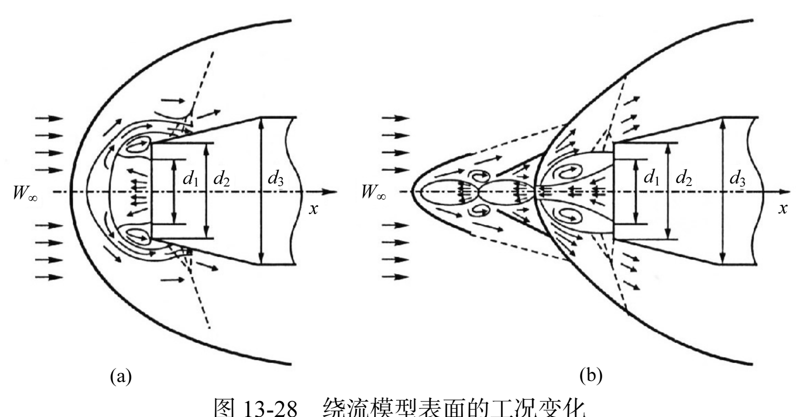


图 13-28　绕流模型表面的工况变化

(a) 短进入 SPM 工况；(b) 长进入 LPM 工况

根据计算的结果可以认为，对稳定的工况必须把轴向的旋涡连接到底端的边缘，而不是头部的锥表面或者是圆柱表面；连接点可以移动到底部或者离开锥部，这就导致了循环区压力的减少，而且引起这个区域的尺寸的减小，然后这个点就回到自己在端部的起始位置。这个不平衡的状态就导致振荡。当射流成为很强的非膨胀时，流动可以直接变成 SPM 工况，照例，振荡点就靠近端部的边缘，引起 LPM 工况的扰动，改变它的结构和长度，尽管这样的扰动经常发生，但是 LPM 工况还是稳定的，见图 13-28(b)。

第 14 章　等离子体表面镀膜的成就

20 世纪 50 年代，全世界学者积极开展了热表面镀膜方法的研究[1]，那时，遇到了如何强化机器零件的工艺问题：需要在零件上加一层保护层，或者得到新的材料、新的产品等。现在这个已经是完全现代化的过程了，因为它已经完全与工业结合。着重发展不同材料表面的等离子体镀膜过程，这是一个最重要的工艺过程。

在现行的等离子体镀膜方法中，传统的是利用粉末粒子运动的速度来进行喷涂的等离子体镀膜工艺(见图 14-1)，它占有突出的位置。

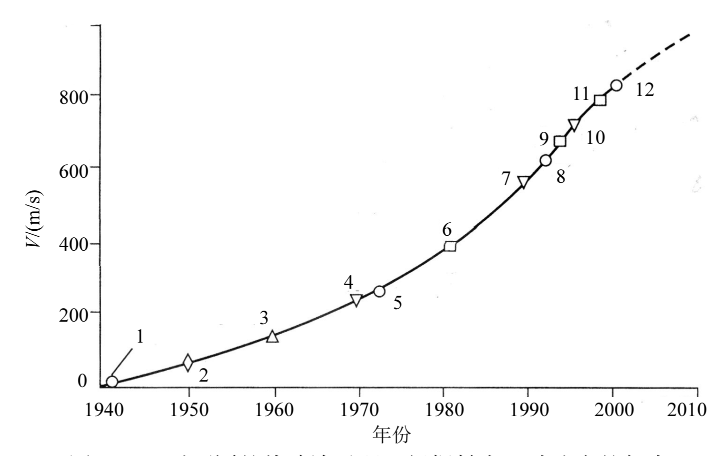


图 14-1　对不同的热喷涂过程，根据粉末运动速度的年表

1. 坩埚冶炼；2. 电弧冶炼；3. 等离子体喷涂；4. 等离子体枪；5. 等离子体炬；6. 等离子体发生器；7. 超声速等离子体气流喷涂；8. 超声速等离子体射流喷涂；9. 爆轰喷涂；10. 氧煤油喷涂；11. 超声速等离子体管道喷涂；12. 多弧等离子体喷涂

14.1　传统等离子体喷涂

不同于现在发展的等离子体设备，传统的等离子体设备借助于比较仔细的完成等离子体发生器的电弧管道，这些电弧管道是带有自稳定的弧长来实现的。而且被我们发展了一些新的等离子体喷嘴，或者“炮”。它们的特点是等离子体设备在不大的电流和比较高的电压时工作，这样电压在利用氩气和氮气、氩气和氢气、氩气和氦气、氦气和氢气时可以达到 200~250V。

能做到，是由于在等离子体发生器中的弧长可以拉到 50mm(图 14-2)。要弧能拉到更长，甚至到等离子体发生器出口，是因为在这些地方可以引进一些导电的粉末。

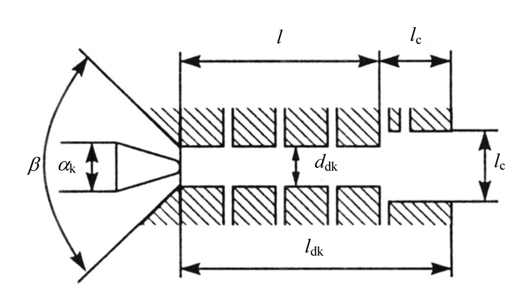


图 14-2　带有中间电极凸台的等离子体发生器

这里实现了最优的电弧(根据效率)，即沿着电弧的长(l_{dk})、管道半径(d_{dk})，还要根据电弧的电流，形成等离子体气体的流量以及另外的一系列参数。

这样的等离子体设备其特点是具有很大的稳定性(两三倍以上)，这是因为在用粉末材料喷涂时，主要是固定在电弧的阳极端，这就可能达到比较好的喷涂品质。涂层比较均匀且带有小的粗糙度、最大的密度和最小的疏松度。

14.2　空气等离子体喷涂

20 年以前由粉末材料进行的空气等离子体喷涂得到发展。在当今活性介质中的等离子体喷涂方法中，空气等离子体喷涂占有显著的地位。这是因为形成等离子体的介质比较简单，而且可以得到较好的空气流量的参数及弧的特性参数，综合性能比较好。所有这些成为建立新的等离子体设备，以及在喷涂利用压缩空气、热化学阴极及分段的弧通道的基础。

空气等离子体喷涂的系统见图 14-3。形成等离子体气体与空气的混合物从阴极到阳极以旋涡的形式，这是为了稳定电弧阴极斑在阴极的中央，阴极一般是利用铪——一种热化学的凸台，紧压在一个铜抱环上。根据阴极工作的性质，弧燃烧的稳定性取决于等离子体射流的形成稳定性。等离子体发生器的阳极喷管设计成尽量地减少或者消除阳极区域弧的逆向。电弧的逆向大大地降低了阳极的寿命，它反映在等离子体射流的形成上。

为了喷涂，实验找到所要求的阳极工况(结构和工艺)，这些同时是带有上述指出的电弧特性，就可以最大限度地保证均匀的温度剖面，在引入粉末材料中去提高粒子的等离子体流速度。

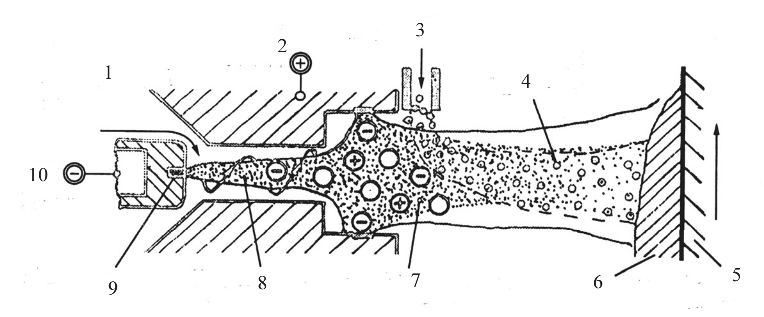


图 14-3　空气等离子体喷涂的系统

1. 形成等离子体的气体. 空气；2. 阳极；3. 粉末+气体；4. 粒子；5. 基板；
6. 涂层；7. 等离子体射流；8. 电弧；9. 高频的凸台；10. 阴极

在恢复加强材料零件和机器的表面时最适合利用空气等离子体喷涂，这是最普通也是最便宜的在零件上涂层的方法。例如工作在活性介质中的零件，在非常脏的条件下工作的零件(石油加工化工设备和采矿工业设备，等等)以及不同形式的活性携带条件下，这里包括在冲击负荷下(汽车、铁路运输设备等)，这些设备的零件遭受到固体粒子的腐蚀作用(动力设备、石油加工设备等)以及其他的。

空气等离子体喷涂和其他的等离子体喷涂相比，有如下优点：

(1) 空气等离子体喷涂可以大大简化喷涂过程。

(2) 扩展了工艺过程的可能性。

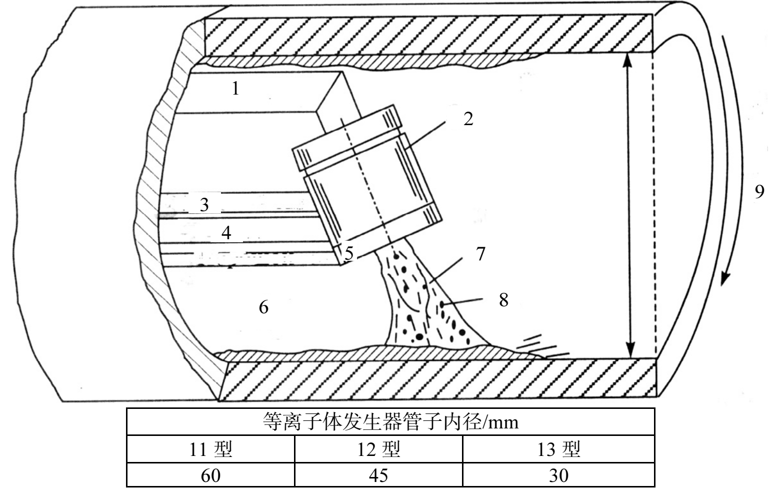
(3) 由于粉末粒子在等离子体流中被彻底地加热，改善了涂层的品质。

(4) 等离子体喷涂可以降低成本，这是因为：①利用了便宜的空气；②降低了能耗；③减少了复杂设备；④节约的数量是取决于涂层的尺寸、对涂层的要求及其他的因素。

14.3　内部等离子体喷涂

设计这种等离子体设备的必要性曾经在文献[2]中讨论过，但是工业状态及国内市场不允许实现这种内部等离子体设备的设计，因为其电流引线是相当长的。

曾经探讨过等离子体设备在管的内表面喷涂其管的直径为 60mm、45mm、30mm 的情况。这种管子的长度可以超过 1m，这种等离子体设备及内喷涂的过程见图 14-4。



等离子体发生器管子内径/mm		
11 型	12 型	13 型
60	45	30

图 14-4　内部喷涂过程的等离子体发生器及其系统

1. 阴极；2. 等离子体发生器；3. 工作气体；4. 阳极；5. 粉末；6. 喷涂的涂层；7. 等离子体射流；8. 粒子；9. 旋转的管子

电弧管道的几何形状选成带凸台的，开始弧管道直径不大，这主要是为稳定阴极段的弧着想，然后直径可以逐渐增大，从整体来说，弧管道的几何形状的选择由以下因素决定：

(1) 短弧的稳定；

(2) 阳极段弧的稳定；

(3) 为了让喷涂按长度方向和径向分布，就要形成必需的等离子体射流的温度和速度剖面。

阴极段是工作在强冷却状态下的阴极(带着自动电子发射)同时阴极带有45°~90°的角度。为使它的端部是按照弧管道的轴向分布，这个从引进等离子体介质的观点是非常重要的(轴向带着弧管道)和为喷涂所需的弧的形成。

在内表面的喷涂是按照如下的方式实现的：管子以一定的速度旋转，而等离子体设备是放在管子里面，当达到管子的一端时，然后再回头。根据这个系统，可以形成所需的涂层。涂层的可能性主要是靠调节短弧和等离子体射流，这过程中同时加热和加速了粉末材料。

14.4　超声速等离子体喷涂

通常将超声速喷涂分为两种形式：射流型和管道超声速型。

射流超声速喷涂是在射流流动时在管道的出口粉末的粒子进入超声速射流，

而粉末粒子在吹到基体时按照从零到射流中心的最大速度分散时实现的。涂层经过多次的喷涂达到了层状的结构，既有高密度(松散度小于 1%)也有普通的密度(松散度从 1%到 6%)。某些解释可以见表 14-1。

根据最好的密度和强度结果，是在管道的超声速等离子体流。在这种情况下，粉末进入射流要比喷管口早一些。而粉末的粒子在管道中运动、加热，然后离开射流。粉末粒子的低速度在这种流动中是不会存在的，即使存在也是不多的。一般的粉末粒子的速度接近最大值。一些对不同等离子体流的平均速度(空气)表示在表 14-1 中。

选择超声速等离子体管道喷涂的工况是靠计算粉末粒子的温度和速度[3]以及管道长度流动的平均速度和温度。

表 14-1　超声速等离子体喷涂的一些特性

等离子体发生器的功率	喷管的直径/(mm)	主要气体的流量/(g/s)	射流的焓值/(kJ/g)	*T*=3000K		*T*=3500K	
				补充气体的流量/(g/s)	等离子体的速度/(m/s)	补充气体的流量/(g/s)	等离子体的速度/(m/s)
50	10	1	37.5	8	935	4.5	778
100	10	1.5	50	9.8	1170	5	919
150	11	2	56.3	11.5	1150	5.5	876
200	12	2.5	60	11.5	1000	5.2	756
300	13	3	75	14.7	1100	6.6	820

超声速等离子体管道喷涂是靠空气等离子体喷涂带着超声速喷涂的喷嘴来实现的。超声速等离子体喷涂设备的长度大约是 40cm。它的供电是靠 АПР-404，功率为 60kW。载带气体的流量为 9g/s。一定粒度的粉末的流量是 4g/s。

喷涂器可以完成对零件的直线往复运动，在给粉末时，如粉末为 WC+Co、Cr_3C_2+25%NiCr 或其他，应根据它所要求的涂层附着力、硬度、密度的最大值来定。

14.5　多弧等离子体喷涂

多弧等离子体喷涂最早是文献[4]中得到某种程度的实现，但是根据某种原因在其后的设计中没有得到发展。在我们看来，这个最初的设计在发展高速等离子体喷涂中是有前途的。在文献[5]曾讨论过多弧等离子体系统的特点，从其对等离子体发生器的电源角度看是很合算的。在文献[6]中曾经提出过用于喷涂的多弧等

离子体的设备。但是直到现在这种系统还未实现。

结　　论

这里描述了一些现代等离子体设备和等离子体喷涂的方法，与其他方法不同，这样一些等离子体设备是用了中间电极凸台。借助于它们可以达到等离子体流的最大稳定和重复等离子体喷涂过程。这就导致等离子体喷涂一些新的效应，仅仅是利用通常的弧可以完成等离子体内部喷涂，同时也利用这些效应就可以提高喷涂稳定性，其中在喷管里面必须要有凸台。这就达到了利用空气等离子体和超声速(管道型)等离子体喷涂的新结果。

第 15 章　基于等离子体喷涂理论和模型实验的合金水滴热物理碰撞机制

引　　言

在设计燃气轮机时，为了提高它的工作能力及叶片的工作寿命，曾经采用热障镀膜涂层，它是一种和金属连在一起的边界子层(MCrAlY，M=Ni，Co，CoNi)，厚度为 150~200nm，是在真空的情况下喷涂在镍的超级合金制成的叶片表面上，而外部陶瓷涂层厚度为 300~350nm，它由部分稳定的氧化锆(YSZ)组成，在这种情况下它的成分是 ZrO_2+8%Y_2O_3，在大气压下喷涂的。根据许多研究，在这两种涂层分界的边界上，MCrAlY-YSZ 的氧化物导致产生补充的应力，而后者会使涂层“分层”。在文献[1]、[2]中研究了上述氧化分层的形成规律性。根据文献[1]，导致破坏镀膜涂层的基本因素是：镀膜涂层在运行的过程中增加了反应层的厚度和存在着微裂缝与多孔性。前者是由于不同膨胀系数的存在而增加了应力，后者则是引发了应力的强度和降低附着力。

由文献[3]已知，喷涂边界子层的性质对热障涂层来说有一定的影响，整体而言，降低了热障涂层的寿命。带着涂层的叶片工作时，在边界子层和外层之间还有一层，是由氧化过渡层形成的，而且会减少热障涂层的寿命，这时在涂层中的微观结构和内部应力，在很大程度上不仅是和等离子体的喷涂参数有关，而且还和喷涂粉末材料的特性有关。

通常优化喷涂涂层的性质是与所选择的设备、工艺流程优化、所提出的粉末材料的微粒成分以及喷涂的分段有关。

由不同金属的氧化物(Al_2O_3、ZrO_2、TiO_2、Cr_2O_3 等)形成的喷涂涂层可以提高和改善喷涂材料的品质，但这主要是依赖于如何了解发生在熔融粒子之间的相互作用过程，它们如何由高温射流把熔融粒子传递到基体[4~9]。这样一个问题是与采用结构的目的和优化 MCrAlY-YSZ 的边界有关，这样就可以建立热障涂层在运行过程中的物理数学演化模型。既然上述的问题现在还远没有达到解决的程度，比较合适的是讨论和形成在产生这个任务的一系列问题。

本系统的特点是融熔粒子尺寸小，熔融粒子和基体喷涂涂层表面碰撞的速度要快，但是还存在一系列其他因素，它们对分析所进行的过程产生了极大的困难。

在这个方面，比较现实的是进一步发展有关熔融粒子和表面相互作用的流体

力学和热物理问题。仔细研究了大多数发生在熔融液滴内部和基体的表面层(基片或者是待涂的表面)之后，发现还存在许多困难，唯一的途径是进行计算与发展模型和分析解相结合的方法[10~13]。建立这个现象的理论也是极其重要，一方面它们可以对实验数据进行准确的解释，另一方面可以总结准则，促进发展其物理数学模型，它们是不定场、相伴着热导-对流换热以及熔融微滴和表面相撞引起的相位改变[14]。

这个方面的研究有已发表的文献[15]~[18]，在它们当中发展了金属熔融微滴的均匀固化理论 ($Pr = v_{\mathrm{pm}}^{(l)} / a_{\mathrm{pm}}^{(l)} \ll 1$) 。这里和以后：$v_{\mathrm{pm}}^{(l)}$、$a_{\mathrm{pm}}^{(l)}$ 分别为熔融材料粒子在温度为 T_{pm} 时的动力黏性系数、热导系数，理论基础的发展就允许形成一系列实际有用的结果，如对不同的气体热喷涂工艺：在正常大气压和低压下的等离子体喷涂、电弧金属汽化的等离子体、爆轰喷涂和高频喷涂、燃烧产物的高速射流喷涂等。就可以得到一个模拟实验“中间层”的概念(сплэт，译者称它为中间层)，它表明发生及硬化在基片上的粒子，在完全控制关键物理参数的相互作用下(在碰撞前的速度 u_{po}、尺寸 D_{p}、温度 T_{po}、磨光基片的温度 T_{bo})。借助于这个理论的发展，无须引进任何实验系数就可以完成所得到的和另外实验数据的总结，这另外的实验数据是关于表征“中间层”的厚度 h_s 和直径 D_s，是极其重要的参数，它们对许多基本的特征和膜层结构进行必要的评估，而且发展了“中间层”的厚度和直径对关键物理参数扰动的敏感性分析，这就可以得到对我们有兴趣的建立气热喷镀工艺的依存关系。

在文献[19]中曾经建议计算“中间层”厚度和直径的理论途径，这种“中间层”也是在热电的，陶瓷粉末喷涂，也包括氧化金属($Pr > 1$)。曾经完成了所得到近似分析解的预先检验，它们是利用了 Al_2O_3 的“中间层”的实验数据，而且是在完全控制关键物理参数的情况下得到的。它表明了在足够广泛的范围内，理论的预见和实验测量的“中间层”直径令人满意的一致，而且关键物理参数无须引进任何经验系数。在文献[20]中曾经检验了所得到的依存关系，表征了比如 YSZ“中间层”例子中的直径和厚度。同样也指出了理论和实验的很好一致。

在文献[20]中开始的研究，后来也有不少人在继续进行，这些研究可以解决下述问题：

(1) 在完全控制的关键物理参数，由磨光不锈钢做成的基片上喷涂的，也是由起始边界层 CoNiCrAlY，在动力真空中预先喷涂在镍超合金上，得到的 YSZ“中间层”的有力说明；

(2) 借助于电子显微镜扫描、激光电镜扫描和表面光度计所得到的“中间层”的形态；

(3) 独立地估计粒子在和基片碰撞前的尺寸，其目的在于利用高温计测量它的尺寸误差；

(4) 相互比较理论预见和实验测量的 YSZ“中间层”模型的直径和厚度是等离子体喷涂在空气大气压下所特有的(韦伯数 *We*>100，雷诺系 *Re*>100)。

这些结果对于了解热胀等离子体喷涂的基本过程有很大的意义。

15.1　模拟物理的设备

对于研究在完全控制关键物理参数时，单个的熔融粒子和基片的碰撞，建立了一个模拟物理设备，它包括：功率 50kW 的空气等离子体发生器；粉末材料的计量器 TWIN-2；分离单个粒子的环节，这些孤立粒子是在等离子体射流中加热形成的，它是由水冷孔板-旋转盘和电磁阀所组成；把基片加热到所要求温度的热控制设备；还有一个为了测量单个粒子速度、温度和尺寸的诊断组合，它们是用来在基体表面碰撞前测量的。

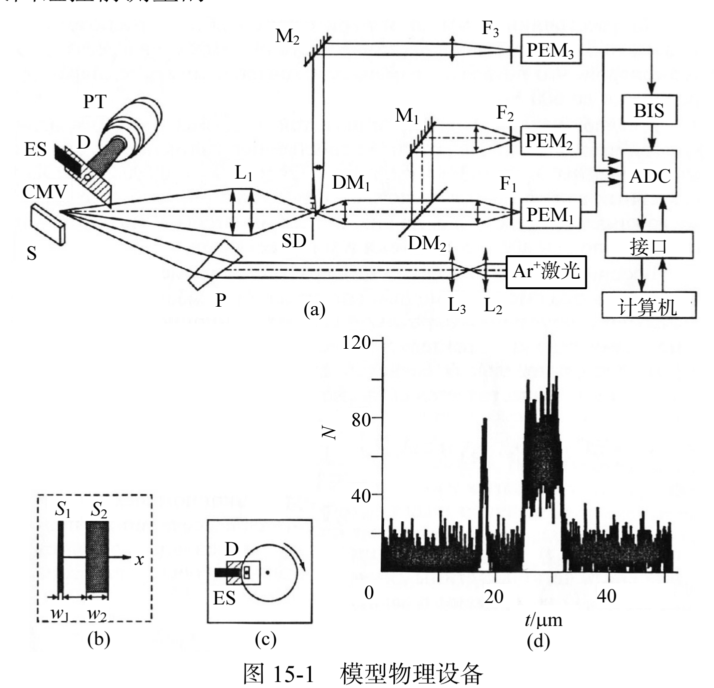


图 15-1　模型物理设备

(a) 诊断组合；(b) 多缝孔阑；(c) 带电磁阀的旋转盘；(d) 光谱信号的特征曲线；

PT，等离子体发生器；D，水冷孔板；ES，电磁阀；S，基片；L_1，L_2，L_3，棱镜；

P，三棱镜；SD，光阑；DM_1，DM_2，双色镜；M_1，M_2，镜子；F_1，F_2，F_3，滤光器；PEM_1，PEM_2，

PEM_3，光学电子放大器(光电放大器)；BIS，鉴频器；ADC，逻辑数字转换器

设备的系统图见图 15-1。当粒子通过孔板 D 直径为 1mm 的孔时，粒子横过控制测量体积(CMV)，这个诊断组合可以借助于电磁阀 ES 的连杆关断孔板的孔，其目的是要在等离子体射流中分离出单个粒子，启动电磁阀的时间是 1.5ms。既然粒子之间的特征时间范围是几十个微秒，那么落在基片的几个粒子的可能性很大，为了减少这种可能性，电磁阀之后要有一个带有直径 5mm 的旋转盘设备，它和孔板的孔一起就可以降低单个粒子的分离特征时间到 150 微秒[图 15-1(c)]。

诊断组合的测量体积放在距水冷孔板 D 为 5mm 的地方，借助于接受透镜 L_1[图 15-1(a)]和双缝光阑 SD[图 15-1(b)，w_1=100μm，w_2=800μm，I=800μm，高度 3mm]。利用双缝光阑 SD [图 15-1(b)]，在运动粒子的映像平面可以同时确定单个粒子的温度和轴向速度分量[21]。

借助于双色镜 DM_1、DM_2 和转折镜投影在光阴极 PEM_1、PEM_2、PEM_3 上，在它们之前还有具有通光狭缝的滤光器 F_1、F_2、F_3。

加强的信号借助光接收器 PEM_1、PEM_2、PEM_3 的测量轨道，进入双通道同步示波器。经光电接收器 PEM_3 加强的信号进入鉴频器(BIS)入口，双通道同步示波器就给出所发出标准信号，当粒子自身辐射的水平超过某一阈值时。鉴频器用来消除因光子辐射存在而发出的虚假信号。

找到距离测量体 4mm 的地方，置放基片 S，在其欧姆加热表面安放热电偶，这样就可以测量和控制基片的温度在 600K 以内。

为了找到在等离子体射流中加热单个粒子的参数，就在三个谱线范围 $\lambda_1=0.6328\mu m$、$\lambda_2=0.721\mu m$、$\lambda_3=0.8906\mu m$ 分析它们的特征辐射。根据辐射光学高温计一个通道信号记录的特征谱线形式，列在图 15-1(d)上。

速度、温度和单个粒子尺寸的恢复是借助专门设计的计算步骤，是基于实际的和模拟光学温度计信号的相关分析及结合按最小二乘方法的特征来评估[21]。对每一个工作范围波长的模拟信号是根据下述关系式来实现

$$U_i=\xi(\lambda_i)f\left(D_p,u_p,t\right)\varepsilon\left(\lambda_i,T\right)\int_{\lambda_i-\Delta\lambda_i}^{\lambda_i+\Delta\lambda_i}\Phi_i\left(\lambda\right)\frac{C_1\mathrm{d}\lambda}{\lambda^5\left[\exp\left(C_2/\lambda T\right)-1\right]}，i=1,2,3 \tag{15-1}$$

式中，$f\left(D_p,u_p,t\right)$ 描述所想象的直径为 D_p 的球形粒子在接收孔阑平面 SD 随时间变化，它取决于它的速度 u_p，正比于想象粒子的面积，随后又被狭缝 S_1,S_2 所截断，[图 15-1(b)]接收孔阑。$\varepsilon\left(\lambda_i,T\right)$，$i$=1,2,3 为 i 粒子在中心，通过干涉过滤镜，可测量透过系数 $\Phi_i(\lambda),\lambda\in\left[\lambda_i-\Delta\lambda_i/2,\ \lambda_i+\Delta\lambda_i/2\right]$ 的辐射能力(如果辐射能力未知，可以近似用黑体)。$\xi(\lambda_i)$ 为第 i 种光电子轨道的透过系数，借助联系辐射粒子

的光子通量流类似的所记录的信号标定得到。

对于个别粒子实验信息的数学处理(实际值)，可按如下方式。开始可按逐次逼近方式找到速度值，同时，去寻求在起始实际的，是相应于实验粒子和为试探粒子速度变量，去模拟实现的极大相关值，其平均尺寸值为 $D_p=(D_{p\min}+D_{p\max})/2$，温度为 $T=(T_{\min}+T_{\max})/2$，它是由后者变化的变化范围假定的。

由粒子的速度值就可以找到梯形脉冲的常量部分的位置(在实际条件是被噪声所覆盖)，就可以决定粒子的有色温度(近似“灰体”)，通过下述关系式：

$$F\left(\lambda_i,\lambda_j,T_c\right)=\frac{\displaystyle\int_{\lambda_i-\Delta\lambda_i/2}^{\lambda_i+\Delta\lambda_i/2}\varPhi_i\left(\lambda\right)\frac{C_1\mathrm{d}\lambda}{\lambda^5\left[\exp(C_2/2\lambda T_c)-1\right]}}{\displaystyle\int_{\lambda_j-\Delta\lambda_j/2}^{\lambda_j+\Delta\lambda_j/2}\varPhi_j\left(\lambda\right)\frac{C_1\mathrm{d}\lambda}{\lambda^5\left[\exp(C_2/2\lambda T_c)-1\right]}}=\frac{\overline{U_i}/\xi\left(\lambda_i\right)}{\overline{U_j}/\xi\left(\lambda_j\right)} \tag{15-2}$$

式中，$\overline{U_i}$ 和 $\overline{U_j}$ 为梯形信号在相应谱线范围($i<j$)的平均幅值。

在两对波长：λ_1=0.6328μm 和λ_3=0.8906μm，以及λ_2=0.72μm 和λ_3=0.8306μm 进行了独立，同时的信号处理。正如所知的那样，双色光学高温计的主要特点是相对测量。但是这种方法对粒子温度改变的灵敏度是和在所选择光谱谱线范围的辐射特征比灵敏度的改变相当。因此，关于辐射特征接近于“灰体”不变性的假设就可以在确定温度值时，方法上有很大的误差。

为了提高确定单个粒子温度的可靠性进行了多色光学高温计的方法论证，其中包括相对谱线和绝对谱线测量。算法是基于：对粒子辐射实验功率偏离于在测量谱线范围的模型粒子，用最小二乘方方法。即是去找函数的最小值

$$\varDelta\left(r_p,\varepsilon,T\right)=\frac{\displaystyle\sum_{i=1}^{3}\left\{\pi r_p^2\varepsilon\left(\lambda_i,T\right)\xi\left(\lambda_i\right)\int_{\lambda_i-\Delta\lambda_i/2}^{\lambda_i+\Delta\lambda_i/2}\varPhi_i\left(\lambda\right)\frac{C_1\mathrm{d}\lambda}{\lambda^5\left[\exp\left(C_2/\lambda T\right)-1\right]}-\overline{U_i}\right\}^2}{\displaystyle\sum_{i=1}^{3}\overline{U_i}^2} \tag{15-3}$$

根据文献[22]和文献[23]，函数 $\varDelta\left(r_p,\varepsilon,T\right)$ 的最小极值是采用 $\varepsilon\left(\lambda\right)=a_0+a_1\lambda$ 线性逐次逼近得到的，也是最佳方法。既然在我们情况里，粒子半径 r_p 是未知的(已知的仅仅是它变化的范围)，利用先前曾采用过的假设，在三色光学高温计的框架里是“灰体” $\varepsilon(\lambda)=a_0=\mathrm{const}$ 。

为了确定温度 T，可以利用数字计算去求得式(15-3)函数的极小值。因此量 $q=\varepsilon(\lambda,T)\pi r_p^2$ 和 T 变化的范围是被两维网格带结点 $\left(q_i,T_j\right),i=1,\cdots,N_1;j=1,\cdots,N_2$

所覆盖。在所得网格结点是要想相应找到的 $\varDelta_{ij}$, q^*,T^* 的数值，对它们来说，

$$\varDelta\left(q^*,T^*\right)=\min\varDelta_{ij}=\delta_{\text{appr}}^2\,/\sum_{i=1}^{3}\overline{U_i}^2 \tag{15-4}$$

这就是所要找的。数值 δ_{appr}^2 在所应用模型中表征其渐近准确程度。

从文献[24]得知光学高温计信号幅值确定的在理想梯形不变分量不变的范围的误差主要取决于噪声的分散度 σ^2 (在我们的场合为霰弹噪声)和根据幅值平均的计数数量。由此，就可以估计确定光学高温计信号幅值的均平根误差

$$\frac{\sum_{i=1}^{3}\left\{\pi r_p^2\varepsilon\left(\lambda_i,T\right)\xi\left(\lambda_i\right)\int_{\lambda_i-\Delta\lambda_i/2}^{\lambda_i+\Delta\lambda_i/2}\varPhi_i\left(\lambda\right)\frac{C_1\mathrm{d}\lambda}{\lambda^5\left[\exp\left(C_2/\lambda T\right)-1\right]}-\overline{U_i}\right\}^2}{\sum_{i=1}^{3}\overline{U_i}^2}\leqslant\frac{\delta^2}{\sum_{i=1}^{3}\overline{U_i}^2} \tag{15-5}$$

式中， $\delta^2=\sum_{i=1}^{3}\frac{\sigma_{oi}{}^2}{N}=\sum_{i=1}^{3}\frac{\left\{U_k(\lambda_i)-\frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N}U_k(\lambda_i)\right\}^2}{(N-1)N}$; N 为当分散信号进行平均时，时间的读数。

在对 $\varDelta\left(q^*,T^*\right)$ 函数进行最小化的结果后，数值 q^*,T^* 被认为是和相应记录的信号 $\left\{\overline{U_i}\right\},i=1,2,3$，相符的， $\delta_{\text{appr}}\leqslant\delta$ 的情况，见图 15-2。

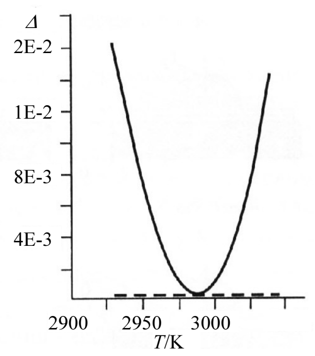


图 15-2　在优化 q^*时，函数 $\varDelta(q^*,T)$ 的关系

平行于温度轴的虚线决定噪声分散度的数量

对粒子尺寸 D_p 的估计是借助于最小二乘方法通过实验和模拟来实现的。同时模拟的实现，是对应所找到的 u_p 和 T_p，对于波长 $\lambda_1=0.632\mu\text{m}$ 在梯形信号不变分

量的范围、考虑在文献[25]中 ZrO_2 材料粒子的辐射特征，在温度为 2800K 前的关系，在辐射波长 $\lambda_1 = 0.632\mu m$ 。温度为 2800K 是相应于单色辐射能力为 0.8。文献[25]中强调，在半透明材料制成的球形粒子，这一关系有上升的性质。因此，估计粒子尺寸的误差，当所提供的辐射特征值 $\varepsilon \propto [0.82,1]$，温度高于 2800K 时，不超过 10%。本方法在确定粒子尺寸的误差主要是由测量粒子的温度而带来的。

15.2　形成金属氧化物“中间层”的理论基础

在等离子体喷涂时，正如其他工艺(电弧金属化、气体等离子体喷涂和炮轰喷涂等)一样，压力运动合金滴在和基体的相互作用时(根据粒子与基片之间接触的温度 T)可以分成下述四个阶段(图 15-3)：

(1) 在固化基体表面上金属滴同时流动与固化；

(2) 金属滴同时流动与固化，同时在接触斑处部分基体和金属滴熔融；

(3) 液态金属滴流动，同时伴随基体熔融，然后它们一起冷却和固化；

(4) 液态金属滴沿着固化基体表面流动，然后冷却和流动层转向形成熔融薄膜。

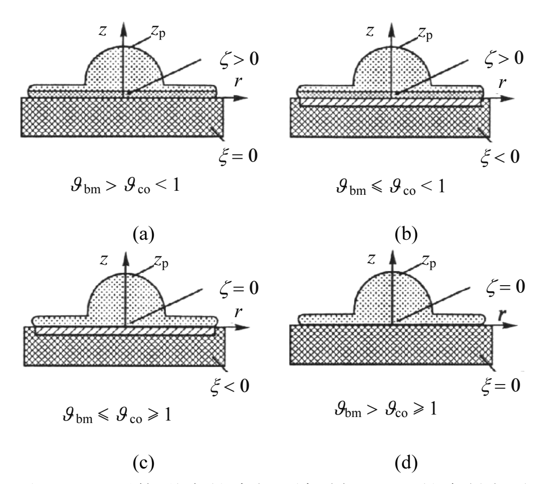


图 15-3　可能形成的中间层场景(a)~(d)的定性概念

令 $\vartheta = T/T_{pm}$ 为量纲为 1 的温度；脚标“p”和“b”分别表明相应的熔融金属滴粒子和基体，这正也是“s”和“1”相应于材料的固态和液态一样；补充的下脚标“m”是代表相应材料的熔融温度特征参数值； z_p, ζ, ξ 是指形变的金属滴高度、固化粒子阵面和熔融基体的三向坐标； ϑ_{co} 是指量纲为 1 的接触温度，但它并没有考虑可能相位转变热：

$$\vartheta_{co} = (\vartheta_{po} + K_{f\tilde{A}}^{(b,p)}) / (1 + K_{f\tilde{A}}^{(b,p)})$$

式中，$K_{f\tilde{A}}^{(b,p)}$ 是基片材料对滴粒子材料热活化准则。

在讨论个别情况时上述给出的温度必须考虑可能相位转变的修正，如果分析任何一种情况时发现，已经校正的接触温度 ϑ_c 不满足最初选定的场景，就必须根据图 15-3 中列出的场景予以更换。

对于上述所列的每一种场景都可能有两种熔融滴和固态壁热交换的特征工况：一种是粒子固化阵面 $\zeta(r,t)$，另一种是在基片上 z=0。这两种情况的发生是处决于在流动熔融物中流动边界层的厚度与热边界层厚度的比值，近似地可用 $\delta_v / \delta_a \approx \sqrt{Pr}$ 来估计。其中，$Pr = v_{pm}^{(l)} c_{pm}^{(l)} / \lambda_{pm}^{(l)}$，它是根据粒子材料的熔化温度来确定。这里，$v_{pm}^{(l)}$、$c_{pm}^{(l)}$、$\lambda_{pm}^{(l)}$ 分别是在熔融物的动力黏性系数、比热容、热导系数，表 15-1 列出各种金属和氧化物的普朗特数数值。

表 15-1　各种金属和氧化物的普朗特数数值

材料	In	Sn	Pb	Zn	Al	Ag	Au	Cu
Pr	0.013	0.015	0.026	0.033	0.014	0.0064	0.089	0.013
材料	Si	Fe	Ni	W	TiO_2	ZrO_2	Al_2O_3	SiO_2
Pr	0.013	0.137	0.042	0.018	6.26	19.2	44.6	4.7×10^4

很显然，在金属熔融物和氧化金属熔融物与固体壁之间描绘热传导及对流传热过程的处理模型应该是不同的。为此，应该研究的是轴对称、非等温的、对基片法向的在阻滞点附近熔融物的流动，探讨的是在金属滴变形时刻的过渡过程。在相对高黏性、低热导的熔融物情况时($Pr > 1$)，热边界层中对壁法向温度的变化是由 T_{pm} 到 T_{pa}，并沉入紧靠壁边界层流动中，而这种流动处在大的普朗特数时就趋向金属滴在与基片碰撞前起始温度为 T_{pa} 的流体的理想流动(这由于自由壁面的辐射相当小而不考虑)。因此，在这种情况下，热交换的规律完全由在黏性边界层中的流动特征所决定，就必须把它看成法向于等温壁的黏性液体热交换模型。

在讨论 Pr>1 的情况下，由流动粒子与固化粒子形成“中间层”的物理模型时，利用了下述假设[19]：

(1) 熔融物过冷到低于粒子熔融温度 T_{pm} 不存在，即是金属滴是在均匀的条件下流动。

(2) 粒子和基片材料的性质不取决于温度。

(3) 假设在粒子-基体的边界处实现理想接触。

(4) 基片是半无穷大的物体。这一点可以证明，在形成“中间层”流动中，

基片热扰动的深度不大于金属滴的直径。

(5) 在金属滴流动时和固化时，在固化层-基片接触处的温度保持不变。

(6) 在气体等温喷涂时，雷诺数和韦伯数等特征参数足够大($Re = D_p u_{po} / v_{pm}^{(l)} > 100$，$We = \rho_{pm}^{(l)} D_p u_{po}^2 / \sigma_{pm}^{(l)} > 100$，$\rho_{pm}^{(l)}$、$\sigma_{pm}^{(l)}$分别为熔融物的密度、表面张力系数)，它容许在金属滴流动阶段不考虑表面张力，而最后在形成“中间层”的最后阶段起本质的作用，从而决定流动周边领域形成的形态(圆柱轴、手性、部分地反转等)。

(7) 在确定阻滞点周围“中间层”厚度($2r < D_p$)时，可以认为，在粒子-基片体系中(其中包括相位的变化)，关于不定场伴随热交换过程的均匀性假设是有充分理由的。在以这种方式确定“中间层”厚度h_s时，所讨论的材料在其雷诺数及韦伯数范围内与关键物理参数的相互作用、热物理性质、周边流动粒子($2r<D_p$)的过程无关。“中间层”的直径将由考虑了由粒子能量在碰撞前后的能量平衡的厚度来确定，并认为，“中间层”最后的形状是接近圆柱。

(8) 在金属滴的流动和固化过程中，可以分成两个区域：外部的位能流动区域和内部的接近表面黏性似稳层区域，其厚度为$\delta_{v,\mathrm{eff}}$。

(9) 形成陶瓷“中间层”的流动可以分成两个阶段：

① 金属滴理想流动阶段，它是由脱离基片表面固化开始，其流动速度为u_{po}，到和黏性层外部边界相遇为止。

② 黏性流动阶段，由完成第一阶段开始，直到和黏性层自由边界的固化阵面相遇为止。

(10) 在固化层截面上、在任何时刻的温度分布似稳，即[T_c，T_{pm}]范围在层中温度的分布是线性的。

(11) 在热气喷涂时，金属滴的固化速度$u_s = h_s / t_s$大大低于其变形的特征速度u_{pa}，为了得到对熔融物法向对均匀固化阵面流动的热流，将不考虑相位边界间的运动，实际上，既然$h_s \ll D_p$，而$t_s \sim D_p / u_{po}$，就具有$u_s \ll u_{po}$。

在得到第一场景的近似解后，对气热喷镀工艺最通常用的是在固体基片上，金属氧化物熔融物金属滴的特征变形与固化，可以依次讨论为两阶段：

① 熔融物对拟稳黏性层表面的压力理想流动，把基片阵面挤出流动的熔融物固化[图 15-4(a)]，随后其粒子就逐渐铺满在黏性层的外表面[图 15-4(b)]。

② 随后黏性惯性流动形成熔融物薄层，在遇到自由表面的固化阵面而终结[图 15-4(c)]。

进一步，就是利用所得到的近似的分析解基本想法对所需课题去做，详尽的细节可见文献[19]。

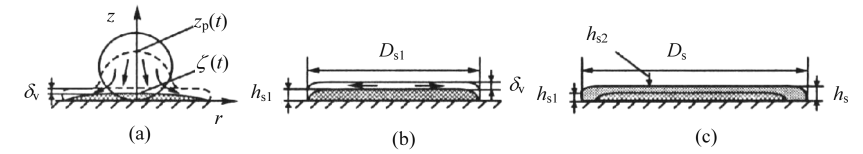


图 15-4　当金属的氧化滴和基片撞击时形成“中间层”的连续场景

压力流动阶段仅限于金属滴理想流动阶段，起始于 $t=0$ [图 15-4(a)]及终止于 t_1^*，这时流动金属滴的高度达到黏性层的外部边界[图 15-4(b)]即 $z_p(t_1^*)=\delta_v+h_{s1}$，$\delta_v \approx \chi\sqrt{v_{pm}^{(l)}/\alpha}$，$h_{s1}=\zeta(t_1^*)$ 为在这一步固化层的厚度。在第一步的近似可以假定，以速度 u_{po} 运动的金属滴的高度，在当前坐标系中以 $z_p(t)=D_p-u_{po}t$ 形式表示。

所得方程解的形式为

$$
\begin{aligned}
t_1^*/t_d &= (c_\zeta^2/4Pe)\left[\sqrt{1+4Pe(1-\eta_v)/c_\zeta^2}-1\right]^2 \\
h_{s1}/D_p &= (c_\zeta^2/4Pe)\left[\sqrt{1+4Pe(1-\eta_v)/c_\zeta^2}-1\right]
\end{aligned}
\tag{15-6}
$$

式中，$Pe=D_p u_{po}/a_{pm}^{(l)}$ 为贝克来数；$\eta_v=\delta_{v,eff}/D_p$；$t_d=D_p/u_{po}$ 为金属滴的变形的特征时间；c_ζ 为金属滴对基片法向表面固化速度特征参数，由相应课题的解确定。

黏性流动阶段直接开始于上一个阶段的终止，而限制于上熔融物的黏性惯性流动对固化层表面这一中间时刻。它开始于 $t=t_1^*$[图 15-4(b)]而终止于 $t=t_1^*+t_2^*$，当黏性层上边界和固化阵面相遇时，即 $z_p(t_1^*+t_2^*)=h_{s1}+h_{s2}$ [图 15-4(c)]到完成的时刻。这时这个边界的坐标，假定它还是在起始黏性流动的，由 $z_p(t')=\delta_{v,eff}/(1+\beta\delta_{v,eff}t')$，$t'=t-t_1^*$ 的形式而运动，而在这一步由 $h_{s2}=\zeta(t_1^*+t_2^*)-\zeta(t_1^*)$ 确定的固化层的厚度。

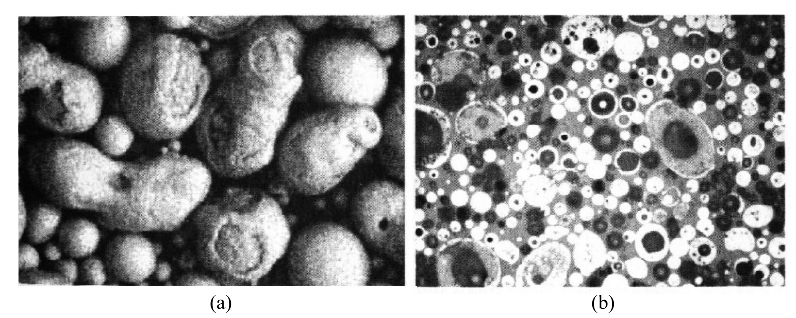
根据对这一步求解的结果，以及考虑到第一步的解，就得到完整的形成“中间层”时间和其最后厚度，见如下公式：

$$
\begin{aligned}
t_s^*/t_d &= \sqrt[3]{2\chi^2 Pr}\,(y^*+\overline{h_{s1}}/3c_\zeta)^2 \\
h_s/D_p &= \sqrt[3]{\chi\sqrt{2}}\,c_\zeta(y^*+\overline{h_{s1}}/3c_\zeta)\sqrt[3]{Pe\sqrt{Re}}
\end{aligned}
\tag{15-7}
$$

“中间层”直径 D_s [图 15-4(c)]，根据金属滴粒子与基片相互作用前后时质量完全守恒，且假定所得到的“中间层”由圆柱形式得到。

15.3　在金属基片上形成 YSZ“中间层”

研究形成“中间层”原料粉末是二氧化锆，更稳定的原料粉末是氧化钇，由美国“Sulzer Metco”公司生产的 NS 204，它粉尘的特征外形如图 15-5 所示。



(a)　(b)

图 15-5　NS 204 粉末粒子(相片是借助扫描电镜得到的)

(a) 外部图像；(b)横断面

如图 15-5(a)所示，所有粒子的尺寸为 100μm，而且是球形。考虑到这个情况，在研究前，将粉末进行预先筛选，使得粉末粒子尺寸控制在 45~50μm、50~56μm、56~63μm、63~71μm、71~80μm、80~90μm 和 90~100μm。除此以外，由图 15-5(b)可以得出结论，大部分粒子 $D_p > 70\mu m$，同时，有一部分的粒子小于希望粒子的尺寸，而且是胖气球形的，因此，在说明表征“中间层”数据时，必须要加以考虑。

将单个熔融物粒子沉积在由不锈钢研磨至镜面的基片上，起始而又研磨的子层 CoNiCrAlY，要预先以真空动力学方法喷涂在由镍超合金所制的基片上。“中间层”的变形是借助电子扫描电镜 Hitachi S-4700 和 Leo420(德国蔡司公司)，和激光扫描电镜 OLS 1100、Shimadzu Olympus 以及 Shimadzu Olympus (Kosaka Laboratory Ltd., Japan)成像仪得到的。

这个研究的目的是：

如何在用等离子体喷涂、正常气压、完全控制物理关键参数的条件下去选择实验 YSZ“中间层”沉积在上述的基片的方法。

(1) 借助扫描电镜和激光扫描电镜及成形仪来研究“中间层”的形变学；

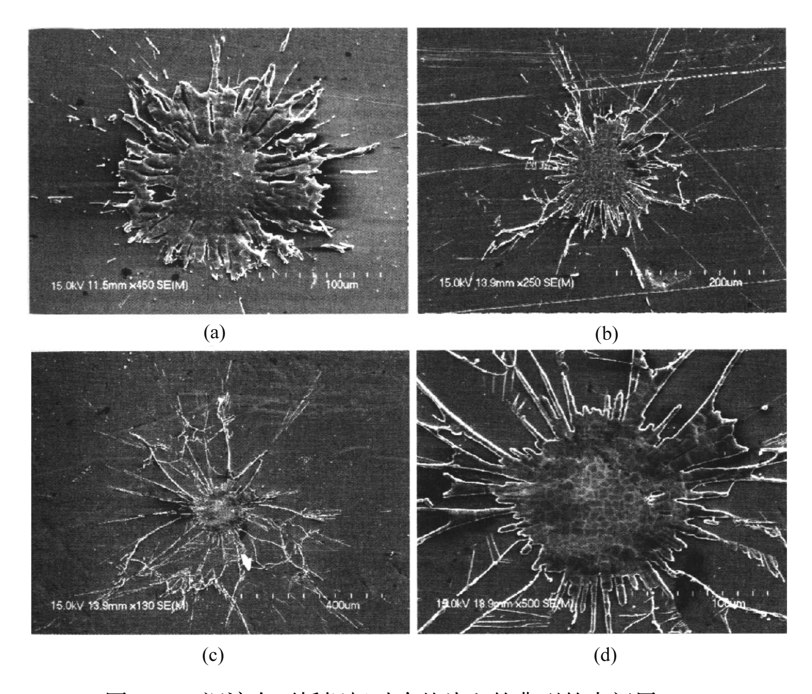
(2) 校正熔融物金属滴在与基片碰撞前的所必需的尺寸，挑选正常调节的“中间层”；

(3) 比较理论预示和实验测量的磨光基片上的“中间层”厚度和直径，其目的在于校验形成金属氧化物“中间层”的理论基础；

(4) 为了研究首个热障包壳单层的实际条件，在喷涂子层表面研究单个“中间层”上的沉积。

15.3.1　在磨光基片上形成的不标准形态的“中间层”

由对在金属基片上形成的“中间层”分析结果可知，根据基片温度，可以实现两种类型的“中间层”形态：标准的与非标准的。图 15-6 列出沉积在相对冷基片上($T_{bo} \leqslant 475K$)非标准“中间层”的典型照片。在图 15-6 这些照片中可以看到，即使是在很好加热的熔融物金属滴和不很好加热基片的碰撞时，所形成的“中间层”也破坏材料的致密性，并在熔融物金属滴流动和固化时周边形成了“手指状”结构。同时，即使在同样金属滴碰撞速度和温度下也看到“中间层”形成的不稳定性，而且表现出它的尺寸在增加。但是，在所有情况下，只有在阻滞点附近($2r \leqslant D_p$)，它流动时出现了“中间层”的致密结构。



(a)　(b)　(c)　(d)

图 15-6　沉淀在不锈钢相对冷基片上的典型的中间层 YSZ

(a) u_{po}=146m/s，D_p=45μm，T_{po}=3610K，T_{bo}=478K(NS204 号粉末，粉的碎度 45~50μm)；

(b) u_{po}=138m/s，D_p=59μm，T_{po}=3240K，T_{bo}=475K(NS204 号粉末，粉的碎度 63~71μm)；

(c) u_{po}=146m/s，D_p=63μm，T_{po}=3480K，T_{bo}=473K(NS204 号粉末，粉的碎度 63~71μm) (总外表)

(d) u_{po}=146m/s，D_p=63μm，T_{po}=3480K，T_{bo}=473K(NS204 号粉末，粉的碎度 63~71μm) (中间层的中心部分)

除不稳定形成“中间层”外，还有另外的一种机制，它们是在粒子足够大、具有液体的、过热的包壳，而且有部分熔融的由个别固体、生长在熔融物中硬碎片的核。当这种粒子和基片碰撞时，熔融物在表面流动，这时似固体的核分裂成碎片，妨碍熔融物正常的流动，而增加了它们以射流形式溅向周边四处(图 15-7、图 15-8)。

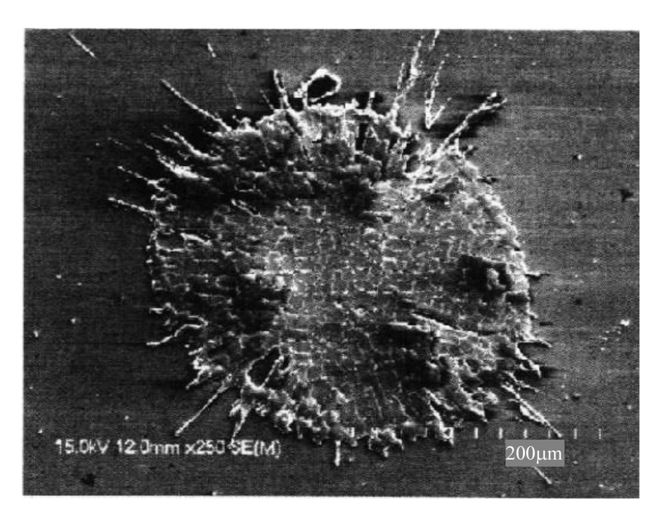


图 15-7　在外围，处在由稳定向不稳定工况过渡的边界的合金流动及固化所形成的“手指状”中间层

u_{po}=130m/s，D_p=80μm，T_{po}=3510K，T_{bo}=584K (NS 204 粉末，粉的碎度 80~90μm)

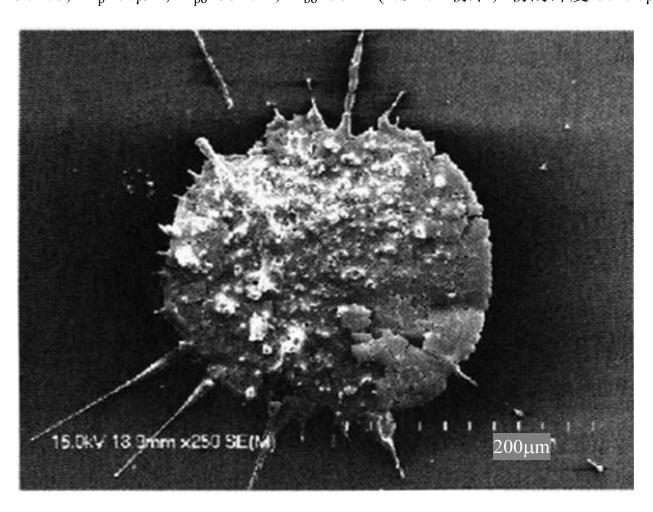
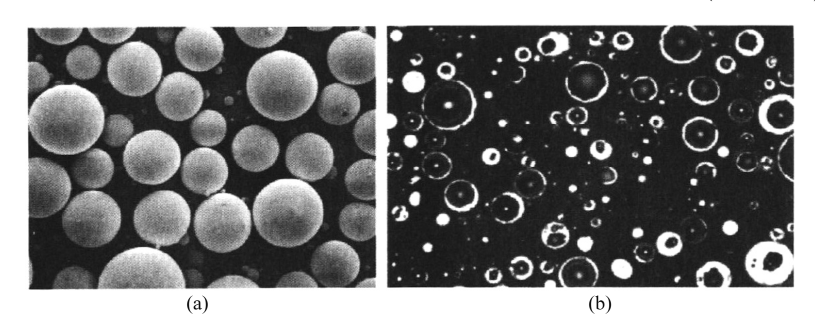


图 15-8　在碰撞不完全熔化的粒子所形成的中间层(带似固态的内核)，这就可以导致它的外围形成“手指状”

u_{po}=98m/s，D_p=79μm，T_{po}=3030K，T_{bo}=574K(NS 204 粉末，粉的碎度 63~71μm)

由熔融在等离子体射流中的完全粒子形成“中间层”是值得特别注意的。在这种场合，在直接和基片碰撞前，我们有的是：由熔融物组成液态薄膜，它们的内部含有气体腔，当加热到接近于熔融温度。金属滴在和基片碰撞时，变形很大，因此，其中气体内压增大了。而它的温度，由于熔融物固化膜表面的热交换，经过和冷的基片接触，而降低了。这时，“中间层”的变形是由上述过程同时的流动和主要取决于碰撞前的关键物理参数具体数值。

为了研究在不锈钢和玻璃制成的磨光基片上，由 YSZ 空心粒子组成的“中间层”可能形成的变形场景，就完成一轮模型实验，其目的是在完全控制关键物理参数的情况下，而原始粉末是采用完全球形空腔粒子组成而专门制备的粉末，如图 15-9 所示。需要指出的仅是：由于过程竞争的结果，这些熔融物金属滴变形、冷却和固化时，形成这种不规则“中间层”基本上按照下述场景(图 15-10)：



(a)　(b)

图 15-9　由 YSZ 粉末专门生产的球状粒子的照片(借助于扫描电镜得到)

(a) 粒子外形；(b) 粒子剖面

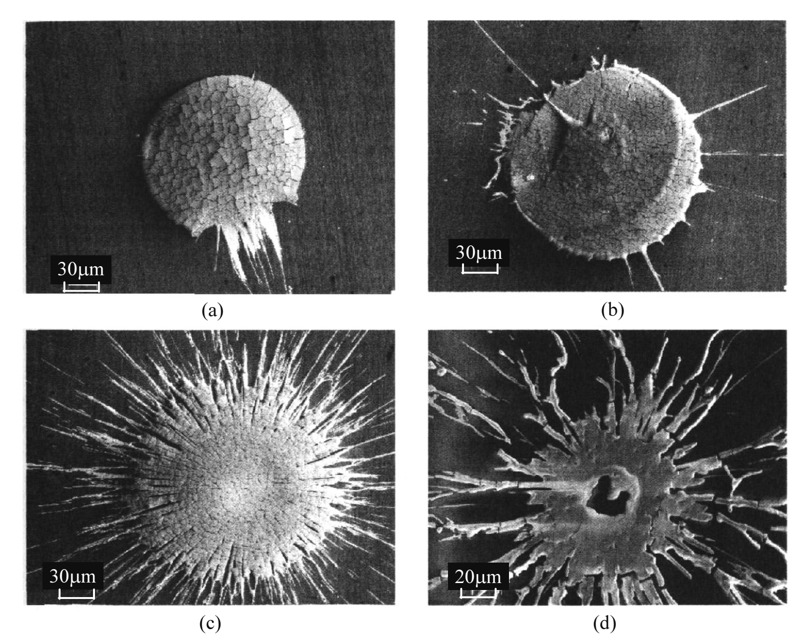
(1) 由于被熔融物本身带动的平面气射流流动，在周边形成“撕裂”的边界[图 15-10(a)]。

(2) 形成“中间层”，在熔融物薄膜的上边界与下边界相互作用下，就形成了“第二中间层”[图 15-10(b)]。

(3) 过热的金属滴和在周边轴对称流动的许多径向射流的高速碰撞下，沿着它的方向生成向外出的熔融物[图 15-10(c)]。

(4) 在低热导基片上熔融物薄膜下部和由金属滴上部变形及后继的固化所形成的垂直流动的气体射流，破坏了稳定的流动[图 15-10(d)]。

很显然，上述的分析不能覆盖所有在等离子体喷涂时，形成 YSZ“不稳定中间层”全部因素。这一问题还有待于理论和实验的进一步研究。



(a)　(b)　(c)　(d)

图 15-10　在研磨的不锈钢基片上形成的非正规的中间层(a)~(c)当石英和具有液态包壳和内部气腔的粒子撞击时得到的非正规中间层(d)

(a) u_{po}=178m/s，T_{po}=2920K，T_{bo}=523K(粉末碎度 45~50μm);

(b) u_{po}=178m/s，T_{po}=3180K，T_{bo}=611K(粉末碎度 80~90μm);

(c) u_{po}=194m/s，T_{po}=3640K，T_{bo}=546K(粉末碎度 80~90μm);

(d) u_{po}=154m/s，T_{po}=2950K，T_{bo}=423K(粉末碎度 56~63μm)

15.3.2　理论基础的实验证明

形成的金属氧化物“中间层”具有高黏性，低热导熔融物的研究状态分析表明，迄今为止，所发表的大量实验研究都是属于熔融物金属滴-基片相互作用第一场景的，缺乏对形成“中间层”后述三个场景的系统的实验数据、理论准则的描绘和特征参数总结(图 15-3)。除此而外，已有关于第一场景的实验数据(图 15-3)，也只是定性的，因为它们不可以完全控制关键物理参数的数值，这些数值是以粒子“中间层”作基础而得的。因此，它们不可能去校验证实理论基础、模拟计算结果以及完成“中间层”特征准则整理。而进行其目的在于得到金属氧化物有代表意义的“中间层”的系统模型，而且它们相互的关键物理参数是可以完全控制的。这种独特的研究，在现在之所以有可能，是因为建立了可以自动进行的物理设备，就像在 15.2 节中所描绘的那样。

为了进一步实验，检验已经提出的理论基础[9]就必须在模型物理装置上进行

一组物理实验，它是根据二氧化锆金属滴而又被氧化钇所稳定和各种不同的基片碰撞时形成的“中间层”。

测量粒子的尺寸的误差可能很大，这是因为所利用的粉末在高温时对其辐射特性缺乏可靠的实验数据。为了实验校正[19]中的理论基础，就必须完成下述的补充测验。挑选得到的“中间层”(粉末 NS204)中再挑选 15 种足够标准的结构(表 15-2 和图 15-11)。用轮廓测定仪 Surfcorder NS-2300 测绘出在两个相互垂直平方向所得到的剖面轮廓。这些数据经过仔细整理就容许得到“中间层”厚度值，然后和用扫描电镜 Hitachi S-4700 B 测量得到的直径一起，就可以假设为圆柱的“中间层”的体积。考虑在这些之后，就有和基片碰撞前后的质量守恒，即 $\pi\rho_{\rm pm}^{(l)}D_{\rm p}^3/6=\pi\rho_{\rm pm}^{(s)}D_{\rm s}^2h_{\rm s}/4$，这才可以估计熔融物金属滴在和基片碰撞前的尺寸。所得到的金属滴的尺寸和其他的值都列在表 15-2 中，可以利用在以后对理论中所估算的所选择出的“中间层”的厚度与直径进行比较。正如在图 15-12 中显示的被比较的直径与厚度，应当指出：理论值与实验数据符合得足够一致。

表 15-2　关键物理参数理论预估值与实际测量值的比较

照片号(图 15-11)	$T_{\rm bo}$/K	$u_{\rm po}$/(m/s)	$T_{\rm po}$/K	$D_{\rm p}$/μm	$D_{\rm s.exp}$/μm	$D_{\rm s.calc}$/μm	$h_{\rm s.exp}$/μm	$h_{\rm s.calc}$/μm
1	581	130	2980	45.6	180	190	1.96	1.75
2	586	114	3120	37.9	253	247	1.45	1.48
3	475	138	3210	56.9	158	156	1.91	2.01
4	584	122	3390	52.8	223	238	1.97	1.74
5	591	130	3400	57.0	251	266	1.96	1.74
6	620	122	2980	39.4	152	155	1.68	1.71
7	598	162	3330	42.9	199	195	1.33	1.43
8	522	138	3540	39.9	174	176	1.40	1.44
9	630	146	3300	42.7	191	190	1.42	1.51
10	612	130	3540	36.0	150	154	1.38	1.38
11	592	154	3310	52.4	250	242	1.55	1.63
12	624	146	3380	54.3	253	261	1.66	1.68
13	624	138	2950	57.1	256	257	1.89	1.97
14	617	178	3170	42.2	197	189	1.29	1.40
15	682	146	3610	63.2	314	317	1.71	1.67

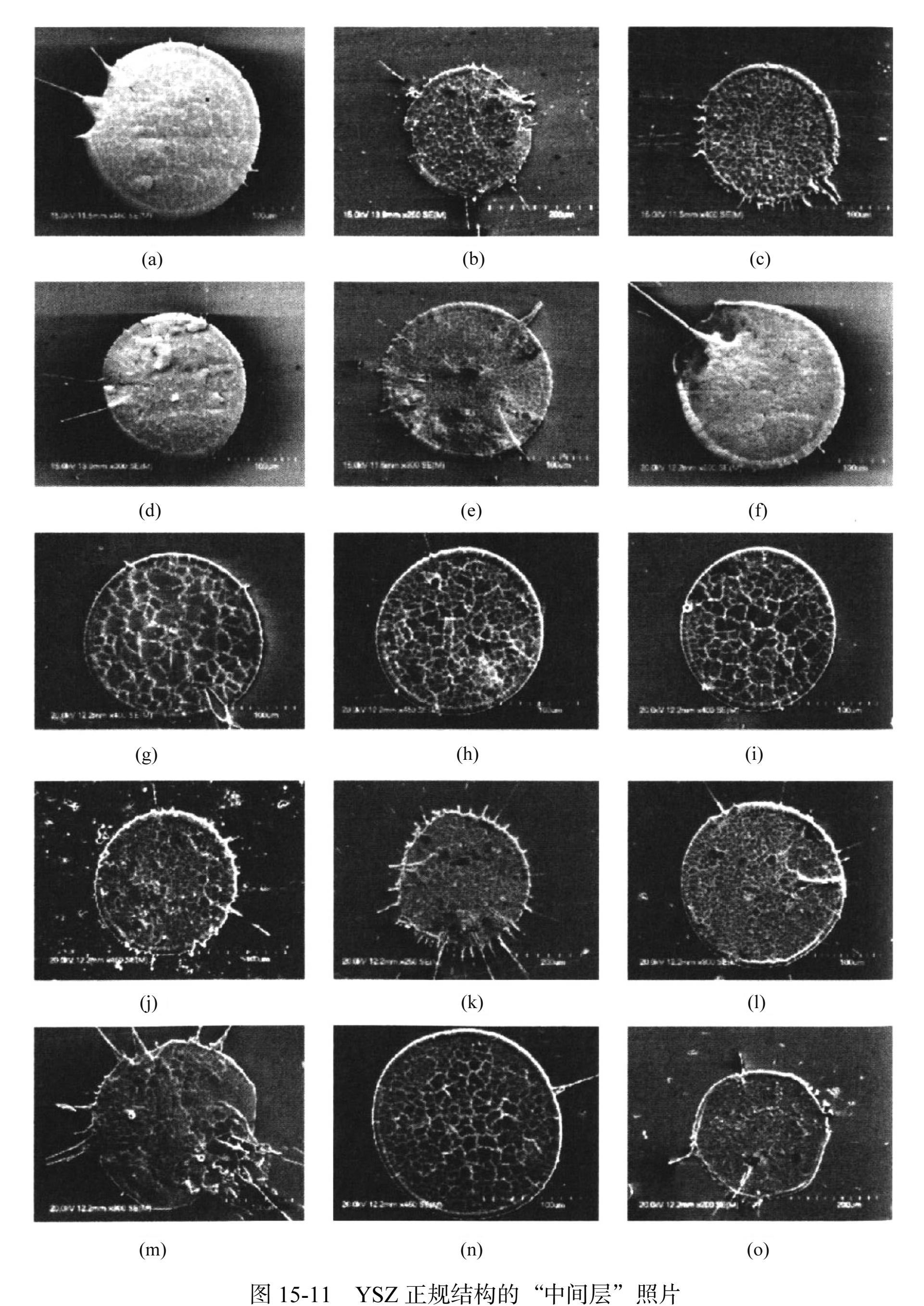


图 15-11　YSZ 正规结构的“中间层”照片

(a)~(e) 研磨了的不锈钢基片上的；(f)~(o) 在镍超合金基片上又有喷涂的磨光层 CoNiCrAlY；在合金滴和基片碰撞前的关键的物理数据，见表 15-2

从图 15-11 的结果分析“中间层”表面的形态，可以得出结论、它们的外表面具有裂痕般多孔状结构，这是因为熔融物很薄的液体层在固化时，流动收缩的结果。多孔断面是非规则的多角形，多孔断面边界方向的判定主要是由不锈钢基片磨光的方向来决定，即根据表面形态。这时，多孔断面的尺寸，显然由熔融物的冷却和固化速度来确定。从整体来看，“中间层”断面结构还是够均匀的，仅在断面周边有轻微的向熔融物流动方向伸展，我们的看法，是所研究关键物理参数变化的范围的过程是和固化过程同步，这一点，也被最近的结果所证实。

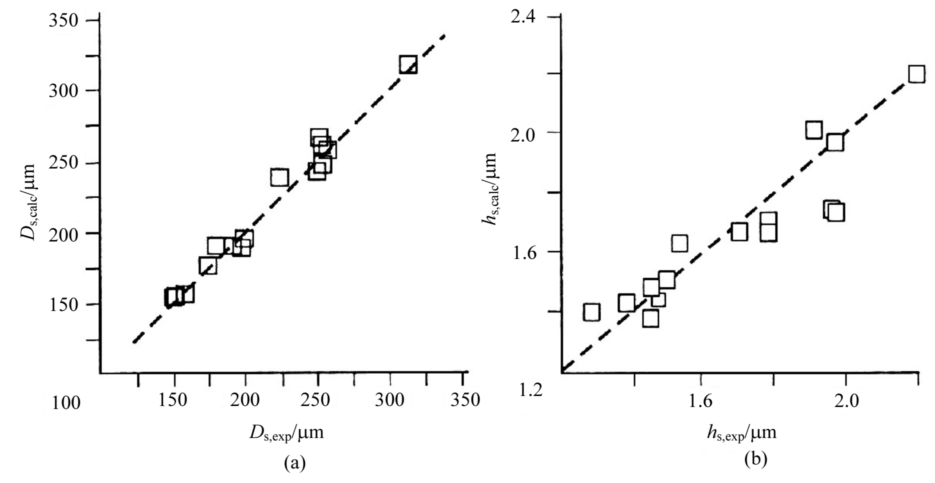


图 15-12 “中间层”实验数据和理论预示数据的比较

(a)直径；(b)厚度

15.3.3　YSZ 熔融态金属滴和预先喷涂的子层的相互作用

研究头个由 YSZ 粉末制成的单层镀膜变形特征，它是在大气压下喷涂在 CoNiCrAlY 子层上，而且预先用动力学真空的方法进行了补充的实验。头个单层是指完全覆盖基片表面，它由最小数量“中间层”形成的。为此，每一碎片有约数十种 YSZ 熔融物粒子沉积在子层表面，它的典型形变是用激光扫描电镜 OLS 1100 进行的，列在图 15-13 上。在这种情况下，磨光的基片，其“中间层”具有裂痕结构，它是由预先沉积在子层的表面形态和在边界处热交换条件所决定的(图 15-14)。

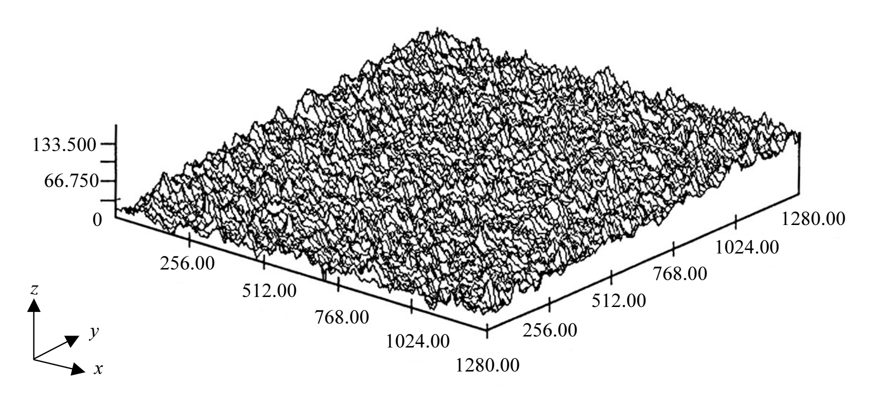


图 15-13　由镍超合金制成的基片在真空中镀上 CoNiCrAlY 后近层表面的形态

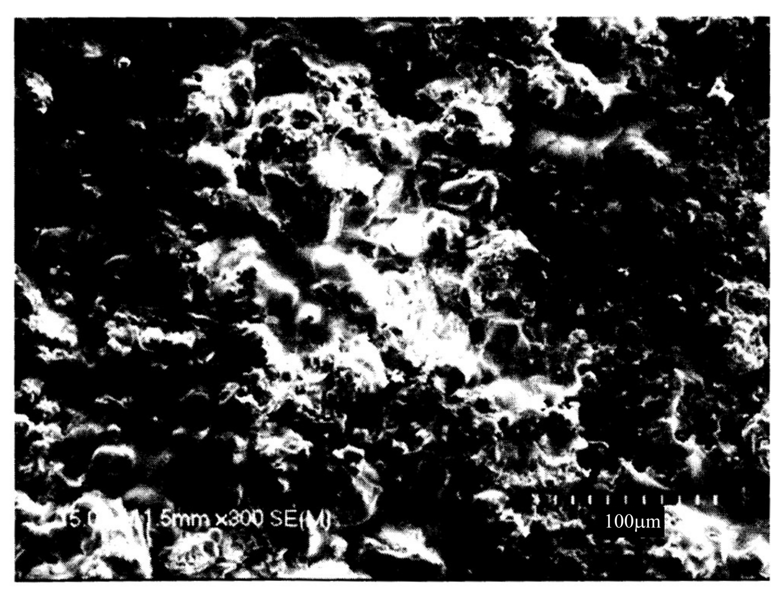


图 15-14　几个 YSZ 的“中间层”(NS 204 粉末，碎度 56~63μm)，它是沉积在近似层表面 CoNiCrAlY，喷涂在由超镍合金做成的基片上

结　　论

这样，就得出如下的结论：

(1) 为了实验研究“中间层”形成的过程(粒子流动与固化)，且处在完全控制关键物理参数时，(熔融物金属滴在它和基片碰撞前的速度、温度和金属滴的尺寸；基体的温度和它的表面状态)，必须建立模拟的自动物理实验的等离子体装置。

(2) 得到有代表意义的二氧化锆，有氧化，“中间层”，沉积在磨光的不锈钢基片上；磨光的子层 MCrAlY，喷涂在动力学真空的由镍超合金的基片上。这都是在完全控制关键物理参数时发生的。

(3) 在早先发展的形成“中间层”的理论基础上进行了进一步的校验；在无任何经验系数的情况下，“中间层”的厚度与直径的理论值与实验值一致。这些数值是在熔融物金属滴 YSZ 在足够大的关键物理参数改变范围内得到的。

但是，还要求进一步系统的校准实验，扩宽“中间层”Al_2O_3、ZrO_2、TiO_2 和其他氧化陶瓷，这是在完全控制关键物理参数的条件下进行的。

进一步的结果表明，设计和优化对热障、催化金属氧化物的头个单层是非常有用的，“中间层”被喷涂在金属基片上。

作者对皮尔乌金娜深表谢意，感谢她在进行实验研究时的技术支持。

第 16 章　合成与利用氮化硼领域中的新高潮

20 世纪后半叶，国际科技界一致认为，研究耐热合金与化合物的材料中心是在苏联的基辅，更准确地说，是乌克兰科学院的材料行为研究所。它的领导人就是乌克兰科学院的通讯院士萨姆索罗夫。研究从这个中心像张网一样发展到苏联各地及全世界。

最近几年，人们对硼、硼化物、氮化硼的兴趣飞速增长。研究合成和利用氮化硼的高潮是从俄罗斯开始的，具体地说就是从西伯利亚开始的。

16.1　关于氮化硼的总论和在低压下合成立方氮化硼的相关问题

氮化硼在自然界并不存在，150 年前，氮化物 BN 以类似石墨的层状结构首次由别尔曼发现。在高压和高温的作用下，氮化硼有了类似石墨的变种，它的一个名字叫 BN_r，是致密的金刚石变种；立方体氮化硼 BN_k 是闪锌矿的变种(另外一个名字叫 $BN_{c\phi}$)，铅锌矿的氮化硼是 BN_B。上述氮化硼的变种是六方体石墨状 BN_Γ、立方体闪锌矿的 BN_k(=$BN_{c\phi}$)和致密的六角形闪锌矿的 BN_B——在一些文献中用α、β、γ相应地表示(α-BN、β-BN、γ-BN)。当然文献中也有一些其他研究比较少的变种，它们的存在是有疑问的。根据大多数研究者的看法，热力学稳定的只有两种——BN_r 和 BN_k，其他的变种是以中间结构或者是混合物的形式存在。在状态图上，铅锌矿形式的氮化硼 BN_B 不具有热力学稳定的区域，不会在高温的情况下转变成稳定的相位，类似石墨和闪锌矿。

在图 16-1 中列出了氮化硼的平衡相位图，由巴金和平多夫得到，引自文献[1]~[3]。这里的线表征两种平衡的状态，三条线汇合在一个点，把整个图的平面分成三个部分：合金区域、氮化硼六方体区域和氮化硼立方体区域。靠近虚线的打交叉线区域相应于实际中有条件的 $BN_r \rightarrow BN_k$ 转换，这里必须引入专门的补充物——“催化剂”。打交叉线的区域表示温度的进程是要经过一个高压的门槛，相应于 BN_r 成了金刚石的变种 BN_k 和 BN_B，这时无须任何添加物(直接过渡)。

很明显，直接过渡和“催化”的合成相比要求更高的压力和更低的温度。在斜线与交叉线之间，BN_r 处在亚稳状态，要转变成稳定状态 BN_k，只有在有“催化剂”的情况下才行。高于交叉线的平面是直接相位过渡的结果，在低温区形成了 BN_B，

而在高温区域则成了 BN_k，在 BN_B 和 BN_k 区域之间的明显界线是不存在的。

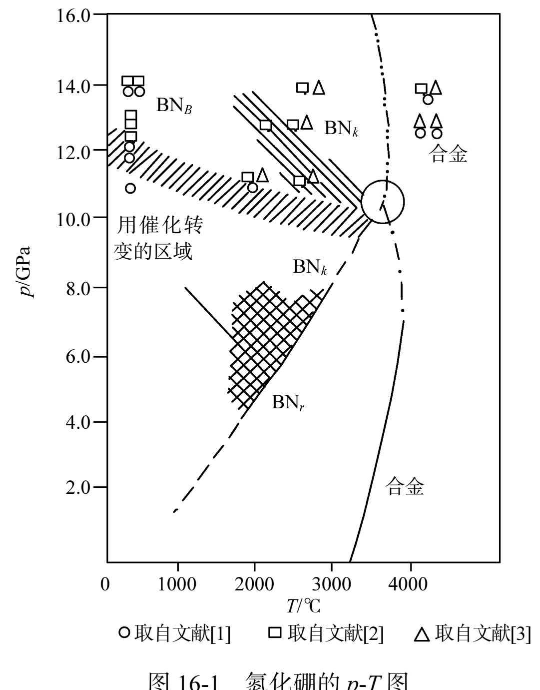


图 16-1　氮化硼的 p-T 图

上述讨论的图像表达李-沙切尔原则。根据这个原则，在稳定相位的低压情况下，应该是低密度的相位，即六方氮化硼。而在高压区域里是金刚石状的变种 BN_k 和 BN_B，它们的密度比 BN_r 的密度高出 1.5 倍。由此可得出，实现相位过渡的决定因素应该是压力，所以表明氮化硼形成闪锌矿体结构的直接过渡只有在压力大大地低于在巴金-平多夫图中的闭合线上才有可能。如果作为起始的配料，应该利用小催化程度的分散粒子来完成石墨状的结构。

弗兰泽维齐和他的同事说明，问题不仅仅在于起始原料的结构状态，还在于在高压情况下的高温作用时间[2]。因此，压力转换的阈值(这是在氮化硼中实现相位直接转换的必要条件)是完全取决于加载的条件(温度，加载的速度，高温的作用时间)，但是这些数值通常是比在层状和四面体相位中的平衡线高一些。因此在冲击负载时，高压的作用时间是用微秒计测量，最小的压力在 $BN_r \to BN_B$ 转变时为 130kPa(绝热温度为 600K)[2]。

在一定条件下，六方氮化硼 BN_r 经受了形成 BN_k 稳定结构的两阶段的转变过程：

(1) 第一阶段，$BN_r \rightarrow BN_B$，不要求很高的温度激活，可以在低温静压的情况下激活，也可以在冲击压缩的情况下激活；

(2) 第二阶段，$BN_B \rightarrow BN_k$，是和热激活过程相联系，还须在更高的温度下实现。

在很高的温度下(接近 2000K，或更高)，直接过渡 $BN_r \rightarrow BN_k$ 可以进行，无需形成中间结构[2]。

在库德显莫夫、皮良科维奇、弗兰泽维奇及其他人仔细研究的基础上[2]，确立了下述的在氮化硼六方体冲击压缩时的相位转变的规律：

(1) 直接转变相位的结果就具有铅锌矿结构，形成的 BN_k 判定的数量不大；

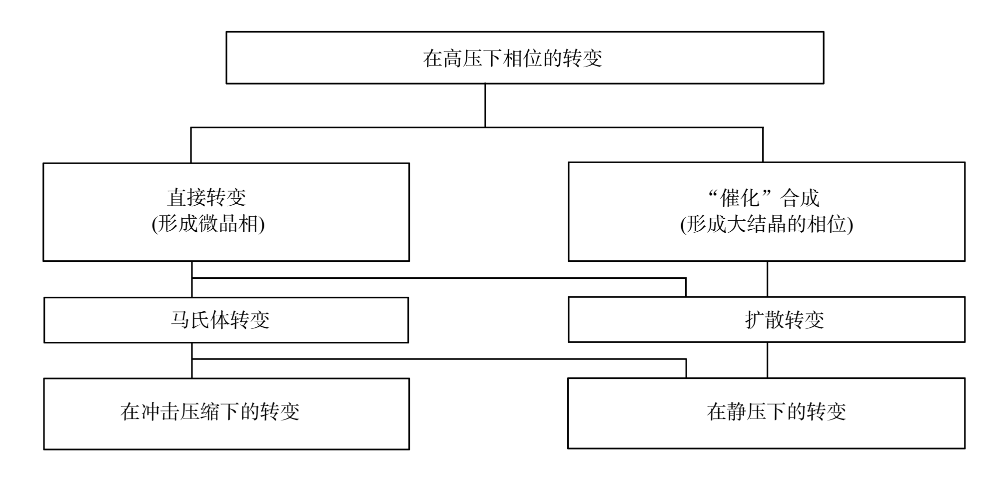
(2) $BN_r \rightarrow BN_B$ 的转变，形成了包装上的"涡轮机效应"(涡轮机结构 BN_r 在冲击压缩转变的情况下并不出现)。对于 BN_B 的这部分，在高剩余温度的作用下产生了向 BN_r 反方面过渡；

(3) 在 $BN_r \rightarrow BN_B$ 过渡的情况下，它们是在高静压条件下形成了铅锌矿相位，用一定的方式估计相对于起始的石墨相位，可以发觉这两个相位都具有六方体结构；

(4) BN_r 和 BN_B 的相位都具有缺陷的结构。其特点在于，金刚石相位的结构缺陷的程度对冲击压缩的条件依赖比较少；而 BN_r 的缺陷对冲击压缩的条件则依赖很强，而且随着过渡程度的增加而增加。

在氮化硼中相位转变的规律性一般是带着极高的速度(在低温(一直到室温)时间是毫秒量级)，在静压的条件和动压条件下，可以看到 $BN_r \rightarrow BN_B$ 是没有扩散，也就是在这种情况下，原子移动的距离不超过原子间的距离。$BN_r \rightarrow BN_k$ 一般仅发生在扩散过程、高温且静压条件下，由于有催化溶剂的存在，形成仅仅是 BN_k，这是唯一的高压 BN 的稳定变种。

在高压的情况下，氮化硼的相位转变可以用下面的系统图表示[2]：



如上所述，这些转变可以分成两个大类：在一个成分体系中的直接过渡和由

催化溶剂的过渡(“催化”合成)。直接过渡既可以按照扩散机制实现；也可以在高温静压的情况下按照马氏体机制实现；在低温静压的情况下，同样也可以是冲击压缩。既然“催化”合成一般是发生在有液体相位(催化溶剂)时这是在高温接近于平衡线的情况下，转变的结果也就形成了 BN_k 的大晶粒相位。小晶粒的材料可以是立方体也可以是六方氮化硼相位，它们一般是直接过渡。

必须指出下述具有实际应用意义的情况，因为尽管氮化硼 BN_B 和 BN_k 的超硬相位可以存在于正常的条件下，而且是处在相对稳定的状态(这些正是它们应用的基础)，在足够高的温度作用下，它们就有自身的“石墨化”转变成稳定相位的 BN_r，这个转变是按照自己的方式来进行：同时伴随着体积的极大增加，导致了很大的内应力。在逻辑上可以期待，这个效应将会减缓整个过程，直到停止，这是发生在过渡到超硬态相位的热力学稳定范围，同时 BN_B 和 BN_k 整块样品开始转变的温度将比它松散粉末的转变温度高。实验的结果证实了这种想象，氮化硼密实相位“石墨化”过程的开始温度是对结构非常敏感的因素，而且可以在很大的范围内调节。这个过程的完成温度是被四方体结构的类型所决定，而且是不变的。$BN_B \rightarrow BN_r$ 的转变主要是按照马氏体机制进行，闪锌矿 BN 向石墨类型的过渡是由于扩散过程的参与，而且是依赖于高温过程的转变[2]。

因此，得到的氮化硼的金刚石状变种经常有很大的实验困难，但是研究者对氮化硼的兴趣一点毫不减弱，主要是在于它的奇妙性质，因为立方体、铅锌矿的氮化物是超硬态材料的代表，它的显微硬度具有相应的 70~80GPa 和 50~80GPa。在现代化工具的发展中，它的革命性意义完全可以和 20 世纪 20 年代碳化钨钴合金相比拟。

工业生产的立方体氮化硼的商标名称是“Боразон”、“Эльбор”、“Кубонит”，和另外一些利用石墨状氮化硼以及加有催化剂的氮化硼，它们在加工精炼铸铁、难以加工的复合钢及硬质合金中得到了应用。同时和传统的磨料及金刚石相比，立方体氮化硼可以得到更高的加工表面精度，而且生产率也提高了 2~10 倍。立方体氮化硼在 1300℃以下都保持了自己的特性，这要比磨料和金刚石优越得多，在空气中的稳定性因氧化和石墨化而不超过 800℃，除此以外，BN_k 与金刚石相比，具有处在周期性高温作用下的稳定性，而且和铁相比它的化学的相溶性也很好，所以它属于大多数能加工的金属工具材料。

在低压条件下得到的立方体氮化硼(亚稳态合成的立方体氮化硼)，还得到了特别的意义，例如，在固体合金上镀 BN_k 的膜，成为快速切割钢以及其他的工具材料看来在将来是非常有用的，由此概念出发，可以指出合成立方体氮化硼的一些“软条件”，其中包括：

(1) 在含氮气体中含硼材料的相互作用(硼化物、氯化硼等)，把它们引入和六

方体结构作用的区域；

(2) 含硼和氮的热分解化合物；

(3) 在 BP、BA 型含硼的化合物中掺杂具有金刚石结构、相应于使用氮的元素。

为了顺利地合成，最重要的是硼和氮原子要处在激活状态下，即试剂应该是“新鲜”准备的，如热解的相应化合物。

从发展合成的方法来说，应用和基础方面最重要的是要弄清在得到立方体氮化硼时催化掺加剂作用的机制。在这个方面必须指出，在全苏机械材料研究所进行的详细研究证明哥罗赫的建议[3]，他认为材料尤其是镁，在它作为得到 BN_k 的催化添加剂时，镁由氮化硼的石墨化结构中提取的，它处在氮原子的非局域化状态，这减轻和加快了 $BN_r \to BN_k$ 的相位转变过程。为了解释在由催化剂参加时的转变机制，萨姆索罗夫的观点是极其重要。根据他的看法[4]，$BN_r \to BN_k$ 的过渡是发生在增加原子静止质量的结果，这些原子是具有 sp^3 混合价的电子，它确定了氮化硼立方体结构中原子的四方体坐标。萨姆索罗夫认为添加剂的“催化”作用在于把自己非局域化的电子转交给带有高静止质量，又是 sp^3 位形的硼原子，这保证了可以形成氮化硼立方体变种。这也解释了利用碱和碱土金属作为催化剂的有效性，同样地还有锡和铅，它们也很容易转交非局域化的电子。

现描述萨姆索罗夫提出的形成立方体氮化硼的电子轨道图。在局域状态的硼原子的 s^2p 位形，由于 $s \to p$ 过渡，可以得到 s^2p 位形，然后将氮原子中很容易运动的电子变成 sp^3 位形。氮原子的价电子首先实现了下述的过渡：$s^2p^6 \to sp^4 \to sp^3 + p$。将 p 的电子交给硼的原子，就得到了 sp^3 位形。结果在氮化物中就建立了高统计的原子静止质量，这些原子也具有 sp^3 位形，而且这些电子有局域化，这样就保证了这些混合物的立方体金刚石结构[4]。

在上述的和另外方向的工作，正被很多的研究者进行着，得到六方氮化硼的奇特方法是 1959 年芬克尔所创建的[2,4,5]——把氮化磷分子置换到 BP 的混合物中就具有金刚石结构，磷化硼是按下述的步骤准备的：

$$BCl_3 + PCl_5 \longrightarrow BCl_3 \cdot PCl_5 \longrightarrow BP + 4Cl_2$$

同时起始的混合物 BCl_3、PCl_5，它们是两次通过三乙醇胺，随后还要依次通过 BCl_3 的反应物质中，得到过滤后的白色产物用醚清洗，然后在真空室温下干燥，在密闭的玻璃管中进行热分解，这时的温度是 300℃。在热分解用水洗过的产物是足够纯的磷化硼，它是以很薄的黑的薄膜形式出现，然后在 95%的氮和 5%的氨的混合物流体中加工成这些薄膜，温度 800℃，压力正常，当它们发亮时就可

以提出磷化氢。这就允许芬克尔实现他的建议，它的实际反应过程是

$$BP + NH_3 \longrightarrow BN_k + PH_3$$

此后，16.2~16.4 节中我们要列出在西伯利亚分院得到氮化硼立方体的薄膜和其他的氮化硼变种。

16.2　实验研究在立方氮化硼亚稳态合成基础上得到涂层

在 BN 基础上的薄膜和涂层在很大的程度上允许实现这些混合物奇妙的自然特性，同时也扩大了它的应用范围。迫切的任务是如何找出 BN 涂层的新方法，同时把它们利用在非常有应用前景的化学试剂中去[6]。

应用很广泛的物理方法可以得到很薄的薄膜涂层，现在经常应用的是化学蒸汽沉积法(CVD)，在高温的时候它可以得到很好的品质，而且沉积的膜非常均匀，但是高温沉积限制了这种方法的应用范围，尤其是在其他材料上形成 BN 涂层，因为这些材料在高温沉积过程中发生退化，尤其是半导体结构的，或者是失去了它的机械性能(工具钢)。

如果利用等离子体过程就可以用强光放电(PECVD)，或者是远离等离子体范围(“遥控等离子体”)[7]。在强光放电领域中的反应机制是很复杂的，而且大多数并不清楚，当组织这个过程远离于强光放电的区域，只有一些反应物质在等离子体中被直接激发，而在基片上沉积涂层，若是处在强光放电之外的区域，这就急剧地限制其他的反应的数目，控制层的化学剂量，然后最小限度地控制进入气体[8~10]。

为了得到高质量的 BN 膜，在选择涂层区的同时，起始气体混合物的成分也很重要。BN 膜被气体混合物的分解来广泛地用研究 BN 膜的涂层

$$B_2H_2 - NH_3 - N_2(Ar) \text{ 和 } BCl_3 - NH_3 - N_2$$

文献[6]是用 BCl_3 和环硼氮烷 $B_3N_3H_6$(俗称无机苯)作为含硼的反应物试剂，而作为活化粒子的来源——氮气、氢气和氩气。清洗及烘干后的气体进入由放电段组成的反应器，它是经过超高频微波发生器的振荡器。在反应器中还安放了基片支撑以及调整基片表面温度的控温装置。

实验进行的温度范围是 670~1000K，工作压力是 200~800Pa，样品安放在放电石英管端部的不同距离，实验既可以在等离子体区域里进行，也可以在靠近和远离的光照区域进行。作为基片的材料是利用了不锈钢板、钼板、钨板及抛光的硅片。实验开始前，基片的表面要去油，为了去掉硅片上的氧化层，要用氢氟酸

(HF)溶液清洗。实验开始时，要在氢等离子体涂层的温度下维持 15min，这时不要加入含硼的试剂。

在不同基片上的 BN 膜的表面照片是用电子显微镜 JSM T-20 张角扫描得到的，膜的成分分析是用 NK-质谱仪“Specord”扫描的。硅片利用了传动的 NK-电子显微镜进行扫描；在金属基片上的拍摄是靠反射镜。BN 镀膜的硬度测量是用微硬仪。

得到高纯度的环硼氮烷 $B_3N_3H_6$，利用硼化氢钠和氯化氨之间的反应，并进行随后的清洗、凝结和精馏。

涂层的过程由以下 4 个阶段组成：

(1) 在放电段激发活化气体；

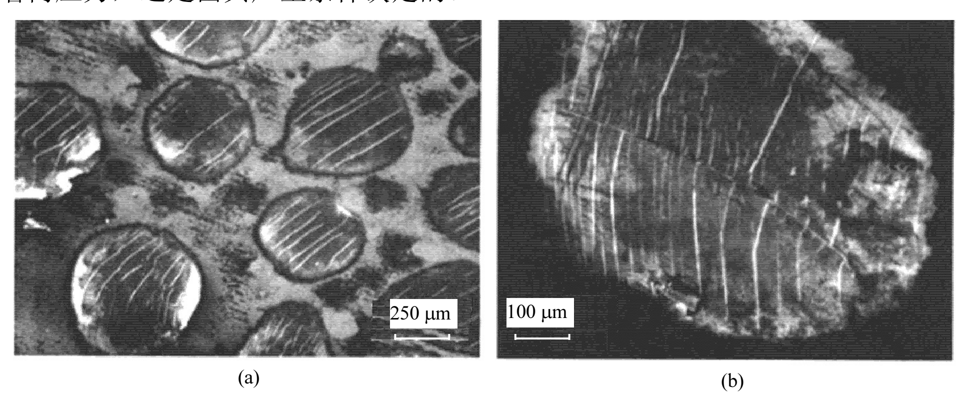
(2) 将等离子体产生的活化物质输送反应器的活化区；

(3) 把活化物质引入环硼氮烷 $B_3N_3H_6$ 的流动区；

(4) 在强光放电外的区域，对加热基片进行薄膜的涂层。

16.2.1　活性氮-氢-三氯化硼体系

在所有研究过的压力和温度范围内，基片都形成硬涂层。表面开始的纹理光滑，可以看到一些网状的间隙，这很可能是微隙，它产生的原因是在薄膜中存在着内应力，这是由其产生条件决定的。



(a)　(b)

图 16-2　在活性氮-氢-三氯化硼体系中制成 BN 涂层(照相)

(a) 不锈钢基片；(b) 涂层

借助于电子显微镜，发现在一些区域上，涂层的性质完全不同，在图 16-2(a)中明显存在两层：下面第一层是密实的细晶相，在它上面存在第二层的点滴状线段。同时，这里有两种形式的点滴：第一种是微晶粒物质的带纹理的聚积；第二种是带着单晶的纹理表面，在它上面可以看到生长的程度与双晶的足迹[图 16-2(b)]，在已知的文献来源中没有指出这样大的单晶 BN 的生长(0.5mm 大

小)。六方氮化硼照片表明，在膜中存在着六方氮化硼的相位，但是所得到的涂层在潮湿的环境里具有不高的强度。这是由于在形成的涂层中有含氯 N-H 和 B-H 的结合物，这可由薄膜六方氮化硼谱线中相应的带状谱线吸收所证明。要提高涂层的品质只有提高过程的温度，进行涂层的温度范围是 1070~1370K，而其体积比是：BCl_3∶H_2∶N_2=1∶4∶20。同时，要在潮空气中形成稳定的涂层，六方氮化硼谱线所得到的涂层比在低温范围简单得多，两个范围的最大吸收状况，它们是对所有的氮化硼都所具有的，两个范围都发现了最大的吸收峰，这个是对所有的氮化硼相位都具有的($790cm^{-1}$ 和 $1380cm^{-1}$)。除此以外还可看到 $1050\ cm^{-1}$ 有一个平台，这是 BN 金刚石相所特有的。

涂层的速度是随着含 BCl_3 的含量增加而增加，这起始的气体状态随着压力的增高而增高，但是进一步提高的压力没有导致生长速度的增加，同时黏性变坏，某些地方看到了薄膜的分层，所以 BN 在开始形成涂层的阶段，在这个系统里必须限制涂层速度，要把压力降到 50~150Pa，同时要将 BCl_3 在反应混合物中降低到一定限度，才会引起基片的腐蚀，所以 BCl_3∶H_2∶N_2 要等于 1∶4∶100，当温度为 1100K 时看到了钼片基片以 40Å/s 的速度腐蚀。

研究表明，在一定的反应系统中，产生了接近于亚可见光的高频放电，在氮化硼上得到了很坚固保护性涂层，但是为了形成高质量的涂层，必须要使过程的温度高于 1100K。除此之外应用 BCl_3 作为含硼的反应剂要提高对材料生长设备的要求，因为 BCl_3 有很高的化学活性，它会形成二次活性更大的反应产物。

16.2.2　$B_3N_3H_6$-N_2(H_2，Ar)系统

要大大地降低涂层过程的温度，只有利用含硼的反应物 $B_3N_3H_6$ 才有可能。在 $B_3N_3H_6$ 这种聚合物分子态中，B 和 N 元素之比为 1∶1，这可以促进氮化硼的生成。这个反应剂的特点是，它的分子含有涂层的结构碎片，而唯一的飞逸的分离产物是氢，所以就消除了设备因为腐蚀带来污染的可能性，而这刚好是在利用 BCl_3 时发生的。

而且我们还知道有几个研究是在没有 $B_3N_3H_6$ 的 BN 层而合成的，如在强光放电[11]和高频放电[9, 12]。但是在这些研究当中，主要是为了得到非晶态和六方体的相位。在文献[6]中由 $B_3N_3H_6$ 得到的 BN 涂层，带着大量的六方体相位且是在低温的情况下得到的。

BN 膜的表面微观照片是在不锈钢基片上和氮气环境里经光照后得到的，如图 16-3 所示。核的特征尺寸为 1.0~1.5μm。在这样的条件下得到在钼和硅基片上的 BN 膜涂层，它们的核尺寸很小(在硅的基片上接近于 0.2μm)。

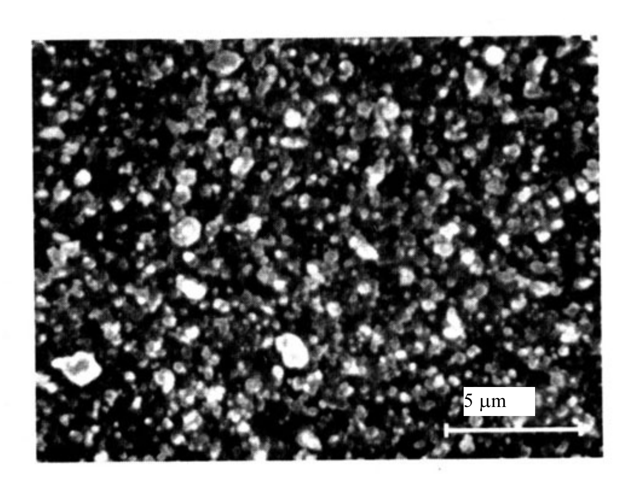


图 16-3　在不锈钢基片上和氮气环境里经辐照后得到的 BN 膜涂层照片

图 16-4 列出了在氮气环境里 BN 涂层的六方氮化硼谱上吸收线条，是基于在文献[13]~[15]数据基础上得到的。在所有的六方氮化硼谱上，最大的吸收谱线都在 790cm^{-1} 上(B-N-B 结的形变摆动)。在膜的六方氮化硼谱是在钼的基片上得到的。BN 结的振动价吸收谱线为 1320cm^{-1}。但是在硅和不锈钢的基片情况下，这个谱线为 1320cm^{-1}，而且在 1200cm^{-1} 的吸收谱线情况下得到覆盖(它的范围是 1000~1300cm^{-1})，这个是金刚石 BN 的基本吸收相位[16]。

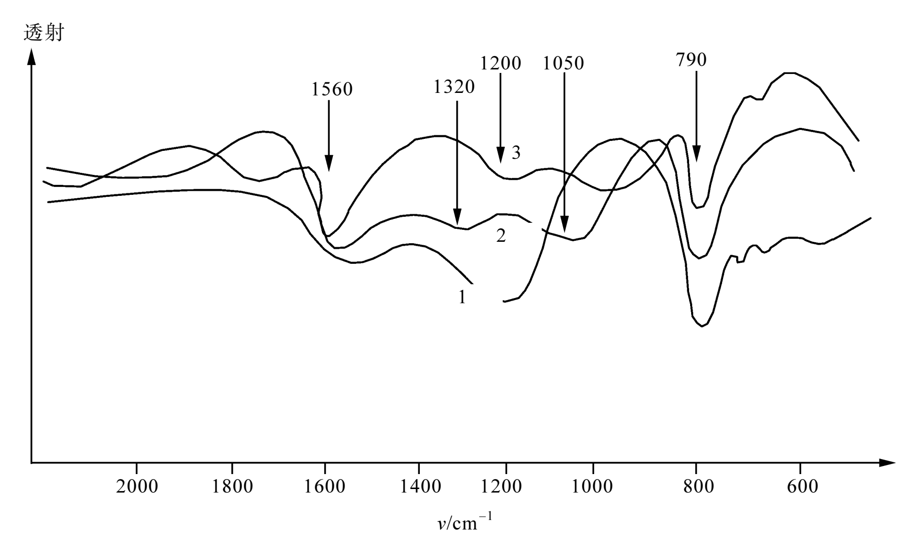
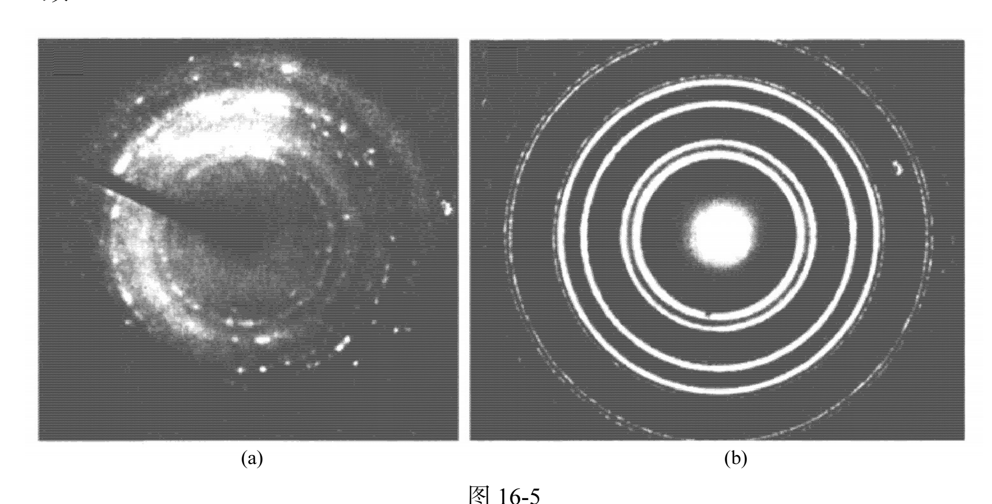


图 16-4　BN 膜的六方氮化硼谱是在氮等离子体上吸收的谱线

1. 不锈钢基片；2. 钼片；3. 硅片

P=450Pa，T=832K

当吸收谱线在 1560cm^{-1} 时，它是在六方氮化硼谱上出现的，它既对 BN 六方体相位也是一样的。六方体相位的吸收谱线在 1050cm^{-1}，在六方体氮化硼谱上同样是在钼基片上得到的。这种事实就是得到 BN 相不是非晶态的，这同样可通过电子衍射来证明，图 16-5 表明 BN 膜电子衍射照片，它是在不锈钢基片和金材料上的涂层。它是根据谱线距离算出来的，计算结果与谱线距离的数值是对 BN 六方体相位的膜[14]，在不同的氮化硼的相位的试件中得到的[17]，这些数据列在表 16-1 中，从中可以看出它们和对氮化硼六方体相位的特征参数有某些一致。



(a)　(b)

图 16-5

(a) BN 膜电子衍射图像；(b) 由金得到的标准膜电子衍射图像

表 16-1　氮化硼不同相位的平面之间的谱线距离 *d*(单位：Å)

膜		体积样品[17]		
计算值[6]	β-BN[14]	β-BN	α-BN	γ-BN
4.93	3.62	2.09	3.33	3.33
2.89	2.57	1.81	2.17	2.20
2.57	2.09	1.28	2.06	2.11
2.10	1.81	1.09	1.81	1.95
1.66	1.62		1.66	1.52
1.47	1.48		1.53	1.27
1.28	1.28		1.33	1.18
			1.32	1.09
			1.25	
			1.23	
			1.17	

得到稳定的膜与湿度的相互作用，但是经过半年的烘干，发现它们的一些性质在递减。试样的六方氮化硼谱在曝光过程中的吸收谱线没有改变，而吸收谱线(780cm^{-1})发生了扩大，其谱线逐渐转变到 1200cm^{-1}，这是 B-N 结在高谱领域中的特征谱。在给 $B_3N_3H_6$ 镀 BN 膜中，氢气作为工作气体，在高频的活化中在文献[12]中研究过。基于微弱的反射作用，相应的平面间的距离 d=2.06Å，作者得到的结论是在镀膜中有氮化硼六方体存在，见表 16-1(可以认为是氮化硼六方体相位)。在文献[12]中得到六方氮化硼谱线，这个膜除了氮化硼六方体的特征谱线外(1380cm^{-1} 和 790cm^{-1})不具有其他谱线。

在文献[6]中进行了在 H、Ar 和 H、Ar 混合物中光照得到 BN 膜的实验，它的实验条件同基片与不锈钢和氮的涂层研究中完全一致，同时核的尺寸在氢介质中为 0.7μm，在氩中为 0.2μm。

图 16-6 列出了六方氮化硼谱(量级在 1.2μm)中的 BN 薄膜。BN 膜是镀在不锈钢基片上，在氩、氢、氮的辐照下，实验进行的温度是 830K，压力是 400Pa，在这样的条件下，在反应器中 BN 膜涂层主要是靠 $B_3N_3H_6$ 热分解产生，而且没有等离子体激活。形成膜的速度要比在氮气光照情况下小 6 倍。

BN 膜的六方氮化硼谱在没有等离子体激活情况下得到的，1280cm^{-1} 的谱线有所展宽，很弱的谱线为 750cm^{-1}。在氩辐照的情况下，谱线 760cm^{-1}，展宽更多一些。而第二个强度谱的高峰是在 1310cm^{-1}。如果是在氢辐照的情况下，膜的六方氮化硼谱观察到三个谱线，最弱的谱线是在 570cm^{-1}，最强而且窄的谱线是在 780cm^{-1}，最强而又有展宽的谱线是在 1210cm^{-1}，它的平台为 1430cm^{-1}。对于氮气辐照的膜，它的特点是有很宽的吸附谱，范围为 800~1400cm^{-1}，而最高谱是在 1100~1400cm^{-1}。因此，由热解 $B_3N_3H_6$ 在氩气辐照下的膜可以认为是六方氮化硼的不完全结晶，这和在氢和氮辐照下得到的膜含有氮化硼的金刚石相位相似。

我们要指出，在氮光照下的膜的六方氮化硼谱线非常接近在文献[18]中所描述的膜的六方氮化硼谱线，它是用激光蒸发 BN 的六方体的办法得到的，而且它随机涂在加热的基片上，被氮气的粒子不断地轰击而得到的。在六方氮化硼谱数据的基础上，用电子扫描和薄膜的 X 射线衍射探测而得到的结论；这种方式得到的薄膜主要是氮化硼六方体相。氮化硼形成金刚石相是发生在氩氢混合物的辐照下(60%氩+40%氢)，是在 880K 温度和 400Pa 压力下，将 $B_3N_3H_6$ 送入反应区，这样得到的涂层的六方氮化硼谱线非常类似于在图 16-6 上的六方氮化硼谱线 4，仅仅将最大吸收峰向调频区域(780cm^{-1}、1200cm^{-1} 和 1480cm^{-1})转移。

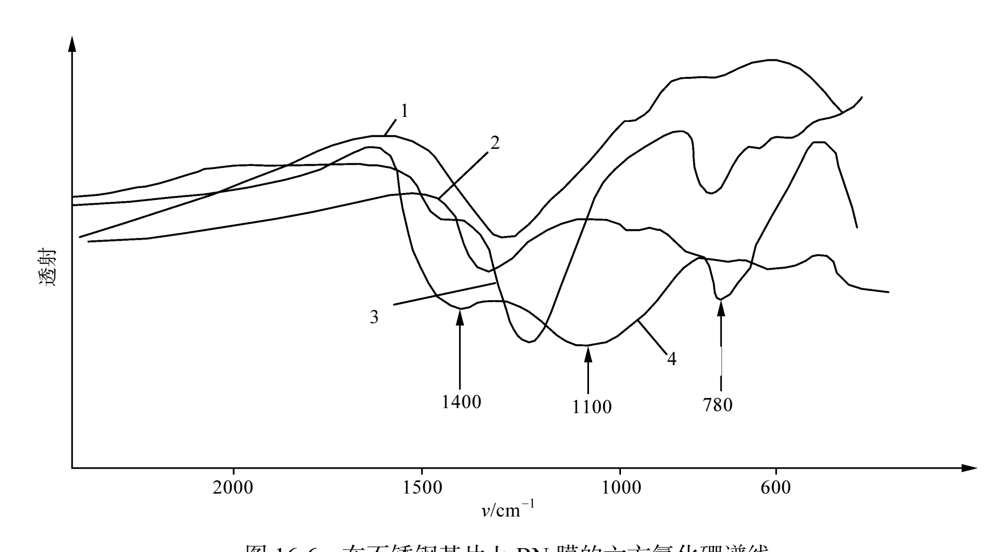


图 16-6　在不锈钢基片上 BN 膜的六方氮化硼谱线

1. 无等离子体；2. 氩辐照后；3. 氢辐照后；4. 氮辐照后 P=400Pa, T=830K

在文献中可以看到 BN 膜的强度数据非常分散，这首先是因为形成涂层的方法是各种各样的，所以就形成了各种相位成分的膜，除此以外，是由于对薄涂层(<10μm)的显微硬度很难进行直接测量。文献[6]是用文献[19]所建议的测量显微硬度方法，而且是在梅耶分析关系式的基础上得到的，测量和计算显微硬度的数值列在表 16-2 上。很显然，随着膜的厚度增加，与此起始基片的影响相联系，显微硬度是在升高。

在基片钼的情况下，BN 膜的显微硬度值稍低(表 16-2)。对于由单晶硅基片的显微硬度是 7.0GPa，而对混合结构的 BN 膜是 9.4GPa，就像在文献[20]中描绘的氮化硼薄膜是镀在单晶硅的基片上具有复杂的结构，在过程的开始阶段，涂层是非晶态的 BN，然后是六方体的 BN，且具有层状结构，仅仅是在最后才有六方体相位的层，大概非晶态和六方体 BN 的中间层促使在基片和 BN 的六方体相位的剩余应力削弱。

因为 BN 在硅上的涂层是根据文献[21]当中的理论完成的，也即在混合结构的范围中可以看到所加的负载和压痕的半径之间的线性关系。而膜本身是脆性的(在光学显微镜上可以看到它在金刚石锥作用下的破坏)，所以可以计算膜本身的显微硬度。硅基片上 BN 的显微硬度值是 27~44.5GPa。根据混合测量的显微硬度值可以看到，随着膜的厚度的增加，基片的起始影响减弱，甚至很薄的 BN 膜(接近 0.4μm)在不锈钢基片上的起始硬度增加 2 倍。

图 16-7 表明的 BN 膜显微硬度是从文献[6]得到的，而且还有混合材料和耐

磨物质的显微硬度，这些都是广泛在技术中得到应用的[22]。看来，在相应的挑选的形成 BN 膜的工艺条件及不同厚度的可以得到显微硬度的数据范围非常宽广。因此所得到的 BN 膜在高频放电的光照下，用 $B_3N_3H_6$，而且又是在足够“低”的温度情况下。用 Ис-光谱法和电子形变法表明，膜的相位包含有氮化硼的六方体相位，而且也建立了氮化硼的膜，根据上述建议的方法可以得到很高的显微硬度(15~56GPa)。在难熔的齿状硼($B_3N_3H_6$-N_2 体系)展示后者的服务期限增加了 5 倍。

表 16-2　在钼基片和不锈钢基片上的 BN 膜的显微硬度

样品	膜厚度/μm	*H*/GPa
不锈钢	—	4.0
BN+不锈钢	0.4	8.4
	1.0	38.0
	>2.0	56.0
钼	—	1.7
BN+钼	1.7	9.7

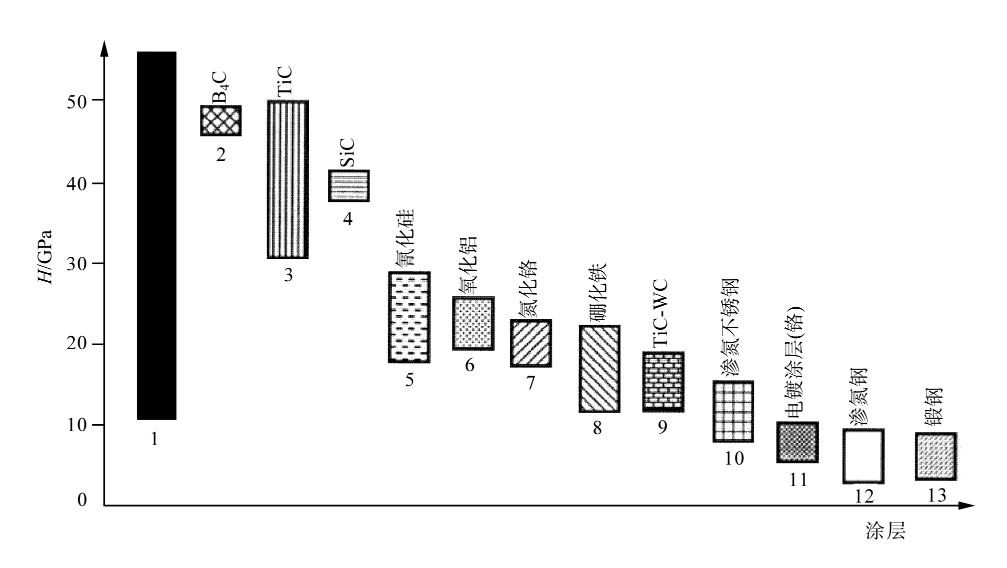


图 16-7　不同的耐磨涂层的显微硬度

1. BN 膜在文献[6]中得到; 2~13. 得自[22]; 2, 4, 9. 合成膜; 3, 5~7. CVD 涂层; 5. 氰化硅; 6. 氧化铝; 7. 氮化铬; 8. 硼化铁; 8, 10, 12. 扩散膜; 10. 渗氮不锈钢; 11. 电镀涂层(铬); 12. 渗氮钢; 13. 锻钢

16.3　由硼混合物悬浮蒸气制成的氮化物膜化学涂层和碳氢化硼膜化学涂层

苏联科学院西伯利亚分院无机化学研究所鲁缅采夫、柯希鲁夫、法意烈等人完成工作[23~28]，他们研究了氮化物涂层膜和碳氢化硼膜的化学涂层，它们是由悬浮的硼混合物蒸气制成的。这个过程的实现是在隧道形的反应器，带有电容激发等离子体(40，68MHz)(图 16-8)。为了减少对基片表面在激发区域的等离子体的径向作用，让离子体和膜的增长扩大，除此以外，还要给基片上加以负电位 0~220V[24]。

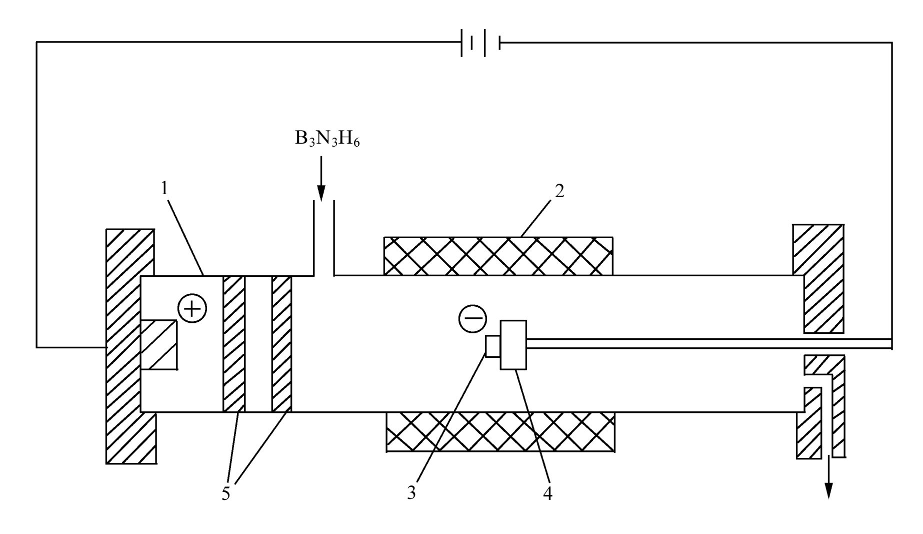


图 16-8　实验设备的系统图

1. 石英反应器；2. 炉；3. 基片；4. 基片支撑；5. 高频发生器的电极

曾经建议过以独特的方法，用低温等离子体合成下述化合物的薄膜：

(1) 由 $B_3N_3H_6$ 得到氢化的氮化硼 B_xN_{1-x}: H；

(2) 由 $B_3N_3H_6$ 组成六方氮化硼；

(3) 由 $(CH_3)_3N \cdot BH_3$ 和 $(C_2H_5)_3N \cdot BH_3$ 组成的氮化物、碳化物和氢化硼。

在得到 B_xN_{1-x}:H 的电介质层，是用相位分解 $B_3N_3H_6$，等离子体激活化学法(PECVD)。在反应器中 $B_3N_3H_6$ 的分压是在 0.7~1.8Pa 范围，合成温度 T 为 323~775K，高频放电的功率没有变化，接近 0.3W/cm^3。基片用硅(100μm)、砷化镓(100μm)和石英玻璃，得到的膜厚度为 100~300nm，生长速度为 12~25nm/min。折射指标的值为 1.60~1.85，且随着 $B_3N_3H_6$ 分压的减少而增加，

在反应器中 $B_3N_3H_6$ 分压的减少是靠引入了附加的直流的电场，这是在低温的情况下(473~673K)。用等离子体化学涂层氮化硼，在高温下退火可以促使在氢化氮化硼的膜中降低氢的含量。

合成氮化硼和氢化硼的涂层，用等离子体化学分解(PECVD) $(CH_3)_3N\cdot BH_3$，系统压力为 8Pa，有足够的基片温度(473~973K)。$(CH_3)_3N\cdot BH_3$ 的温度在所有的实验中维持不变，为 273K，发现 $(CH_3)_3N\cdot BH_3$ 三甲氨硼有很好的层间附着力，它们的厚度为 50~150nm，而对于硅基片来说是 100μm，当温度由 473K 增加到 973K 时，三甲氨硼的折射指标由 1.56 增加到 2.27。所得涂层的化学和相位成分是非常复杂的，如果在起始的气体混合物中增加了镓和氢，就会导致六方氮化硼谱线的改变。如果引进 NH_3 就大大地改变了图像，在第一个情况，在谱线 1050~1550cm^{-1} 范围内具有很宽的峰，它的存在，是和在膜中形成了 B-C-N 的碎片有关，而在第二个情况里，六方氮化硼谱线仅有 1380 cm^{-1} 一个峰，这就相应于 *h*-BN。取决于形变图的合成条件，发现这个峰是属于氮化硼的六方体，B_4C，石墨，还有一些不认识的峰，这些假设是氢化硼中不可以理解的成分。

氮化物和氢化硼的薄膜是由 $(CH_3)_3N\cdot BH_3$ 热化学和等离子体化学分解起始化合物的办法合成的。热化学分解法(LPCVD)所研究的温度范围为 673~973K，压力为 5~10Pa。起始化合物的温度在所有的温度保持不变为 293K，所得到膜的厚度为 5~90nm。随着涂层温度的增加，膜的增长速度也随之增加，由 2nm/min 增到 14nm/min，折射系数由 2.4 变到 2.8。膜的成分在 873K 时，相应为 $BC_{0.6}N_{0.09}O_{0.2}$ 的形式。在 T=673K 得到的膜根据 X 射线分析是 B_4C 和硼的混合物，在更高的温度时——是碳化硼和石墨的混合物。如果是利用高分辨率的电子显微镜辐照和电子衍射图像，可以在膜中发现非晶态的基体，单晶的尺寸为 2~3nm。在开始的气体混合物中引进了氨，就会形成有六方氮化硼和碳化硼 B_4C 的膜。同时随着氨气含量的增加，这个氮化物的分量也随之增加，在这些层里形成了大量的氮化硼的单晶，尺寸为 3~5nm，分布在微晶基体中。

等离子体化学分解(PECVD)三甲氨硼是在压力为 1.3~13.3Pa，温度为 373~973K 的条件下形成的。起始化合物的温度在所有实验中都等于 289K。合成的氢化硼膜厚度为 150~350nm，在由纯粹化合物合成的膜的生长速度是 3~12nm/min，它随着温度的提高而减小，很少取决于基片的材料，而取决于合成条件，折射指标为 1.5~2.8。膜的六方氮化硼谱线的特点是在 1100~1500cm^{-1} 存在一个宽广峰，如果在开始的混合物中增加氢或者是镓，不改变膜的化学和相位成分，而引进氨就会导致形成唯一的相——氮化硼的六方体。

因此所讨论的工作比较令人信服地表明不同的过程进行条件可以合成不同的化学和气体成分的膜，它们是氮化硼六方体、碳化硼的混合物及三甲氨硼的三元

混合物。

16.4　用 $B_3N_3H_6$ 热解氮化硼得到的气体涂层

这个过程由苏联科学院西伯利亚分院无机化学研究所的得米恩详细研究过[29,30]。热解氮化硼的涂层是在 $B_3N_3H_6$-N_2 系统中，然后在直径为 100mm 的水冷反应器中用高频发生器加热(440kHz)得到的。石墨基片的尺寸是 25mm× 100mm，如图 16-9 所示。

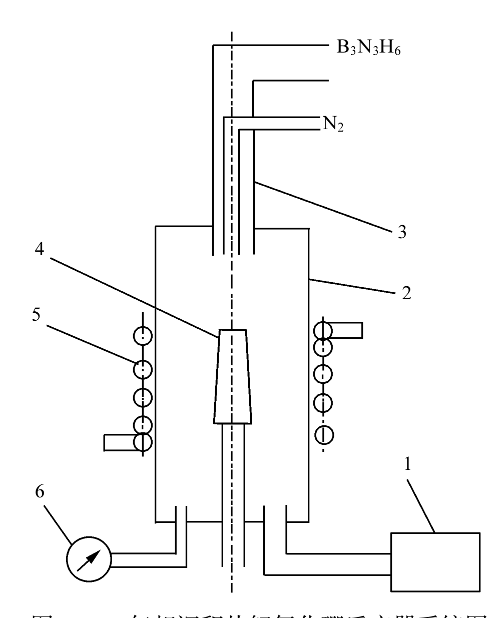


图 16-9　气相沉积热解氮化硼反应器系统图

1. 真空泵；2. 水冷的石英反应器；3. 气体入口；4. 石墨基片；5. 感应线圈；6. 真空计

实验中温度的范围是 1300~1800℃，反应器中的压力为 10^2~10^3Pa。得到不同条件的氮化硼特性，列于表 16-3 和表 16-4。

由这些数据看到，甚至在 1300℃都可以得到高密度和含 80%六方体相位的材料。形成的试件颜色主要是白色的。在传统的 BCl_3-NH_3-N_2 气相系统中，在高于 1600℃时可以形成六方氮化硼。在降低 $B_3N_3H_6$ 温度的情况下，就很明显地看到在气相中形成的六方氮化硼相存在着碎片的结构。

热解氮化硼的结构成分及它的密度正如表 16-4 中得到的，在所研究的压力范围它们很少改变。

表 16-3　热解氮化硼的密度、相位成分、增长速度和温度的关系(石墨基片)

T/℃	d/(Г/cm^3)	α-BN：t-BN：h-BN	R/(Å/c)
1750	2.15	6：6：88	293
1600	2.13	10：4：86	289
1450	2.12	9：8：83	179
1300	1.93	9：11：80	48

注：α、t、h 分别为氮化硼非晶、涡轮机、六方体的相位。

表 16-4　热解氮化硼的密度、相位成分和反应器中压力的关系(石墨基片)

T/℃	p/Pa	d/(Г/cm^3)	α-BN：t-BN：h-BN
1750	2×10^2	2.13	8：6：86
	4×10^2	2.15	6：6：86
	6×10^2	2.09	3：5：92

因此与传统系统相比，允许 $B_3N_3H_6$ 降低合成温度。这个工作的重要结果还在于过程有可能得到的膜厚度为 0.2~0.8mm，利用专门的石墨圆柱形基片及其支持件，在气相涂层过程中可以“培育”准备好的产品——钛土瓷(圆柱)。

热解氮化硼所得到的钛土瓷成功地用在培育高纯度的半导体层在分子辐射外延设备里。

16.5　俄罗斯学者在六方氮化硼工作中的重要贡献

国立大学所属企业乌拉尔化学研究所的实验工厂(叶卡捷琳堡)：

(1) 这是俄罗斯唯一的中试工厂，专门生产斜方六面体(菱面体)硼的变形，它可以作为最便宜的镁化硼的原料(复合硼是由镁热还原配料，无须预热)。

(2) 生产(Ti,Cr)B_2，在自扩散的高温合成工况下，可以利用无亏损的镁化硼作为含硼的材料来生产多硼镁牌号为 ПМГ，得到它的方式是把配料预热到 300℃，这不同于牌号 ПМХ，它可以多得到一些硼的含量，少一些镁的含量。

(3) 系列生产六方氮化硼，在尿素法的基础上，主要是在氮的环境里热加工 $H_3BO_3(NH_2)CO$ 的混合物。

生产的规模完全可以满足下面工业的需求：原子能动力、核工业、还有国民经济的重要部门，如生产非晶态合金、永磁、有色金属和玻璃[32, 33]。

在生产β-硼方面，下述这些学者有巨大的贡献：沙姆罗索夫、乌盖、普里赫拉非耳、达法得、着玛。当然，乌拉尔化学研究所实验工厂的学者马龙、格尔曼得、克思舍夫、史捷潘诺夫等也有较大贡献。

我们要比较仔细地描述一下得到六方氮化硼的工艺的发展过程。其中，沙姆罗索夫及其学派的研究激活氮化合物整个领域(包括氮化硼)，使之有极大的推进。不仅取得了一系列基础研究的结果，而且有总结这个领域中成就的著名专著[4,34]。在这些文献中，描述了许多合成氮化硼的方法和工艺，而且，其中许多是基于大气压下用碳(镁)还原硼酸(硼酐)，和后续的清洗阶段。这些过程的生产率曾经是不高的，由于波鲁波亚里诺夫、库茨列左夫、格尔曼斯基、鲁沙诺夫、斯列波夫、皮卡诺夫等的工作得到了发展，通过尿素法得到六方氮化硼。上述方法的缺点是需要连续清洗和把从硼酐中得到湿的合成产物。旨在形成希望得到结构和性质，这种途径在科学论证上尚未趋完善。在今后，随着需求对氮化硼带着各种紊乱程度晶体栅格的迫切性，对提出各种能按希望紊乱程度的尿素工艺合成 BN_r 的方法。

这些研究的结果形成了得到六方氮化硼粉末的无害工艺过程和方法。它是带着不同晶体栅格在不同的程度上的紊乱，它不同于其他较小消耗能源、气体和原料的方法。

BNr 的形成过程分为如下几个阶段：

(1) 把硼酸—尿素的混合物加热到 250~300℃，最后它们就分解成为缩二脲和氨。硼酸在部分的氢化后就和分出来的氨形成了五方体的阿莫利亚；

(2) 当温度超过 400℃，五方体的阿莫利亚就分解成硼的无水酸，而缩二脲部分地变成了三聚氰胺(或者叫蜜胺 $C_3H_6N_8$)，还有一部分分解成 NH_3 和 CO；

(3) 形成硼的无水酸和阿莫利亚相互作用，就形成了硼氮混合物，其结构类似于涡轮的氮化硼；

(4) 若温度高于 850℃，就开始反应产物的氮化，而再高于 1350℃就过渡到所谓的“中间石墨”结构，而这种结构在温度超过 1800℃时就完全有序地变成了石墨结构。

在文献[31]、[34]中，建议用氮化硼在石墨上做涂层，可以防止氧化，而且还具有反附着力性质，尤其是在对待许多金属的合金，玻璃和冰晶石时。在石墨基片上进行涂层过程中，当温度为 1000~2000℃时分解硼酸-脲，在流动的氮中表明在 1600℃时，由 NB 的膜开始形成氮化物层的过程是依赖碳热解硼的蒸气脱水还原

$$2B_2O_3+7C=\!=\!=B_4C+6CO$$

$$3B_4C+7N_2+B_2O_3=\!=\!=14BN+3CO$$

氮同时在碳石墨晶格消耗的地方形成，而且氮化硼层的生长主要是在石墨样品里，样品的尺寸没有改变，过程的限制因素主要是 B_2O_3 蒸气和氮经过反应层向石墨碳扩散。

在空气中样品硬化结果表明，在氮化硼厚度为 400μm 可以增加石墨制件的寿命，在温度为 700℃的空气里，寿命可以增加 8~10 倍，如果温度为 1200℃，寿命可以增加 12 倍。这些带有氮化硼涂层的制件证明了它在有色金属的冶金和玻璃生产过程中的有效性。

16.6　作为合成硼化铝的材料是六方氮化硼

在硼铝体系中，完全可信的是两种混合物的存在——AlB_2 和 AlB_{12}。研究比较多的是 AlB_{12}。AlB_{12} 的物理力学和化学性质是处在这样一种被广泛利用的物质的基础上，如碳化硼、硅化硼和氧化铝，它们具有非常好的强度、耐破裂、化学性质稳定和其他对现代技术所必须具有的重要性质。表 16-5 列出了 AlB_{12} 的机械性质以及与白刚玉相比的一些耐熔混合物的性能指标。

表 16-5　耐熔混合物与白刚玉相比的机械性能指标[35]

性能	SiC	TiC	ZrC	NbC	W_2B_5	CaB_6	AlB_{12}	金刚石	白刚玉
微硬度	1.47	1.36	1.25	0.9	1.17	2.1	1.62	4	1
耐磨性	1.68	1.36	0.65	1.18	1.20	1.88	1.74	3.34	1
破坏负载	1.48	0.81	0.67	0.68	1.29	1.0	1.3	0.69	1
比破坏负载	1.84	0.64	0.40	0.36	0.40	1.64	2.04	0.8	1

由这些数据可以看出，AlB_{12} 的耐磨性超过了现在广泛应用的混合物，如白刚玉、碳化钛、碳化锆、碳化镍、碳化硅、W_2B_5，按破坏负载它也超过上述材料，还有 CaB_6 和金刚石，即超过在表 16-5 中列出的所有混合物。

在模拟切削过程的条件下，AlB_{12} 和钼合金 TM、钨钢相互作用很弱，和钛合金 B-120CA 的相互作用是中等的，和钢 4340、耐热合金 Rene41 相互作用是强的。如果从上述材料的整体性能来评价(总的评价是用等级来估计)，其整体性能一点也不比碳化钛差，甚至超过一些常用耐熔混合物。例如，ZrO_2、WC、$B1_3P_2$、B_6Si、B_4Si、SiC，只比碳化硼及固态溶剂 TiC-TiN、Mo_2C、二硼化碳和锆差一些[35]。

虽然铝化硼具有很明显的实际价值，但是它没有被广泛应用，这在一定的程度上是因为它是所谓“奇特的”化合物。硼铝化合物的毋庸置疑的实际效应和它的“奇特性”——主要是因为得到它的工艺研究得不够。形成的矛盾情况看来还是合理的，铝化硼是属于头一批硼和金属合成的物质之一，1857 年，著名的化学家菲利和圣・克利得非耳在高温的情况下实现了硼酐和铝在石墨坩埚中得到了石墨和金刚石的硼，这被错误地解释成为硼的晶体变形。

得到硼化铝的过程之所以复杂，主要是因为熔解硼时需要高温，这就使得硼和铝具有高度的反应能力，这导致难以形成相位混合完全一致的元素和在硼-铝体系中合成工艺上的困难，这是由于在该体系中缺乏纯硼的样品和相位均匀的特点而导致的。对后者，熔融 AlB_{12} 属于低负荷承载性，并难以从合金中得到，需要在相对低温条件下进行下述反应，且有补充限制

$$AlB_{12} + 5Al = 6AlB_2$$

这个反应是在 1000~1500°C 范围内，根据不同的数据进行的。曲线不大的斜坡终止于 1500~1800°C。很显然，这里有从熔融物中直接产生 AlB_{12} 的结晶点，这也表明，形成的数量主要取决于温度。这同时也为 AlB_{12} 化合物晶体化带来不利的影响，要求缓慢的冷却。

AlB_2 的合成也同样遇到包析性转变的困难。由推荐的 800~850°C 的元素得到这种化合物时需要很长时间，同时，由于在铝的分子上的氧化膜一般是不能保证完整的相互作用和开始结晶的浓度范围，由于铝陡然升起和结束长度非常狭窄，以至得到含有不多的 AlB_2 合金[36]。

因此，在 B-Al 系相位均匀性表明无论想得到 AlB_2 还是 AlB_{12} 都是足够复杂的工程课题。

在文献中叙述的，实质上是两种得到铝化硼的方法；由元素合成和铝热还原含硼的化合物。最有成效是还是硼酐(B_2O_3)铝热还原，它能保证得到主要的

$$6B_2O_3 + 13Al = AlB_{12} + 6Al_2O_3$$

为了提高铝热反应，所以原料中添加可淬火的石膏和硫氧化铝和铝的混合物，它们在相互作用时，可以放出大量的热量：

$$3CaSO_4 + 8Al = 3CaS + 4Al_2O_3 + 3857.7kJ\left(6162.1J/g\right)$$

$$Al_2\left(SO_4\right)_3 + 8Al = Al_2S_3 + 4Al_2O_3 + 3770.6kJ\left(6757.5J/g\right)$$

烈罗鲁夫和他的同事提出[1,37,38]几个方案和金属热合成 AlB_{12} 的工艺，但它的缺点是在上述有硫化剂相互作用的反应时，生成了硫化氢和在后续反应中的铝带有湿气。

在文献[38]中，曾指出有克服上述生态问题的途径。一个比较理想的是在较高温度下还原氮化硼铝(按热处理工艺的名称“炉内铝热过程”)。如文献[38]中的实验，它的反应为

$$12BN + 13Al = AlB_{12} + 12AlN$$

在 1000~1200°C 时，反应很活跃。同时，实质上达到了硼由 BN 至 AlB_{12} 的完全过渡。所形成的氮化铝很容易由化学处理分出。要指出晶体的尺寸，在很大程度上取决于所用铝的大小，可能由几毫米到几十毫米。铝热还原的氮化硼，在我们看来，在合成 AlB_{12} 而可得到毋需磨的粉末好方法[35]。

$AlB_{12}+12AlN$ 混合物，我们命名“AlBN”(是以 Al，B，N 第一拉丁字母命名)，它对不同的技术领域都有自己独到的用途。而且，同样可以期待，用铝热还原法得到的氮化硼看来在合成 AlB_{12} 是非常有用的。

恰当地说，尽管在利用氮化硼有点“非理性”，在一系列它被应用的工艺中，它应预先单独地合成，这样才是合理的，且是唯一的。例如，用炉外钛热还原六方氮化硼，就大大简化传统的工艺，从文献[38]得到 TiB_2-TiN 合金体系，由于该合金具有硬度和耐磨性质，许多领域对其有兴趣。由它制成的超硬无钨材料，按特性来说，已接近 TH 牌号的合金。

16.7　研究含硼体系的反应剂相互作用机制的结果

研究反应剂相互作用的机制对于得到高强度合金、高附着力的涂层以及材料学整个来说具有重要的意义，研究机制的意义还会随着快速流动而又强烈不均匀的极端过程的发展而增加。

1979 年柯尔恰克金提出了一个有趣的模拟方法，这方法是基于电子显微镜观察，考虑样品上的混合成分的相互作用，它们以一种反应离子的形式放在膜上，或者是放在另外一种箔材上。为了得到更完全的、有关样品里成分相互作用的信息，有时候可以改变位置，薄膜的厚度大概是 1000Å，离子的半径为 1~10μm，通常作为离子是用粉末，事先无须加工。相互作用的启动依赖于样品试件的逐级加热，这是靠电子显微镜强化的电子束，或者是紧靠着的加热器。在第一个情况中，由于电子吸收和加热机制的程度不同，有一些离子加热得比膜上更强一些，所以它们之间就开始相互作用，同时会拉平它们的温度差，这主要是通过生成物的热导。这种方法不仅可以想象在不同成分接触中的反应过程，而且可以直接借助微衍射和暗室成像首先形成相位成分和它在个别离子附近的分布，还可以得到在面积为 $1\mu m^2$ 的相位成分的信息。文献[39]介绍了这个方法，借助这种方法可以研究在硼钛体系、硼锆体系、硼铪体系、硼镍体系和硼钽体系中的相互机制[40]。波合鲁夫和柯尔恰克金进一步发展了这种方法[41]，这就可以研究在更佳的手段条件下，利用单晶膜和箔的相互作用机制。电子显微法是柯尔恰克金建议的，它具有重要的意义，可以用来研究不同的体系，包括氮化硼体系。

结　　论

因此，俄罗斯社会经济发展正如卓越的化学家罗姆罗索夫所言：“在苏联有西伯利亚，在西伯利亚建立了生产硼和化合物的巨大中心，这是我们学者和工程师研究的结果。”对含硼材料和非金属耐热化合物的科学研究兴趣，在最近几年有所增长，这使得金属合金的物理可行性对解决现实问题是不够的，应用非金属材料，可以建立一些新的机器和设备，这些设备可以在高温、高压、高速和恶劣的环境下运行，在材料学中，这些有前景的研究还会出现高潮，这是研究的见证者和参加者努力的结果。

第 14 届国际硼和硼化物及派生物国际讨论会是于 2002 年 6 月 9~14 日在圣彼得堡举行的，提交会议的 129 篇报告中有超过 40 篇是俄罗斯学者提出的，他们主要研究氮化硼和基于氮化硼的材料[42~45]。

第 17 章　加工碳氢化合物原料的等离子体化学工艺、有毒废物的无害化和利用

引　　言

现代生产的多数有机物都是以碳化物即天然气、石油碳氢化合物和煤为原料。从石油中可以得到相当丰富的碳氢化合物(乙炔、乙烯、丙烯、丁二烯、异丙基苯等)。它们是合成各种各样不同花色品种的化工产品乙烯基纤维素、聚乙烯亚胺、含氯有机物的溶剂、聚丙烯以及各种橡胶等的原料。

烯烃碳氢化合物的生产主要是利用热化学法和热催化法，现在的热化学过程(热裂解、热解)所用的生产设备相对比较简单，但是对使用的原料来说具有不高的强度、很低的产额，而且生产效率比较低，并产生大量的废物(0.1~0.7t/t 原料)，污染周围的环境，而且大部分原料被浪费。

使用催化剂，可以提高热催化法的强度，也可以得到大量碳氢化合物，这主要是利用了化学反应的物理激发，同时也是利用了低温等离子体的能量的一种[1]。

等离子体化学过程的强度要比热化学法和热催化法高，当和等离子体射流工作气体相互作用时，碳氢化合物的分解速度急剧地增加，以至于能保证高效率地把原料转变成所要求的产品，低流量地排出产物。等离子体反应器具有很高的生产能力(是热化学法的 50~100 倍)。

等离子体化学过程对使用原料的兼容性比较好，它允许加工有机原料，其中包括不同化学成分和相位的产物(气相、液相和固相)。根据等离子体形成的方式和有机原料的种类可以得到非常丰富的碳氢化合物(乙炔、乙烯、丙烯)，同样还有工业炭(炭黑、气体燃料和其他的产品)。等离子体化学过程在生态上是封闭的，它实际上可以做到无废物排出，允许在工艺过程中转换大部分的原料，同时也可以加工许多化学生产过程中的废物。下面列出等离子体化学热解含碳材料过程的结果，这些处理过程都是在苏联科学院西伯利亚分院理论与应用力学研究所的实验设备和工业实验规模的设备上完成的(以前叫国家氯化工计划斯特林马分部)，这些主要是在 1972~1995 年做的。在工业实验及工业设备曾经在库斯金克工厂(巴斯克利亚洲斯特林马城)投入生产。

等离子体化学的基本设备——等离子体发生器、反应器、淬冷装置等都是由

俄罗斯科学院西伯利亚分院理论与应用物理研究所电弧实验室 (在 1996 年前为西伯利亚分院热物理研究所)和新西伯利亚化学机械公司设计的，并得到实际应用，这些单位都是由朱可夫院士领导的。

由于各种原因，这些研究的结果几乎没有发表过，但它们至今都还具有很重要的现实意义。

17.1　加工含碳原料的等离子体化学过程的计算

为了得到热解过程中基本的工作参数(试剂的比例，滞留在工作区的时间)，可以用反应热力学计算，且假设等离子体化学过程是准平衡态[1]，平衡成分的热力学计算实际上是按照程序投入的时刻进行的：在氢等离子体热解碳氢化合物是根据乌克兰科学院的气体研究所的程序(基辅)；在氢等离子体中热解氟化碳氢化合物是根据 МИХМ 程序(莫斯科)；在氢等离子体中热解煤是根据 СЭИ 程序(伊尔库茨克)和莫斯科保尔曼工业大学(МВТУ)的“АСТРА”程序进行计算。

在碳氢系统中，热解碳氢化合物在氢等离子体中的模拟确定了过程的最优化条件(温度、碳氢比)。

对于褐煤和石煤确定了乙炔和 $CO+H_2$ 合成气体最大的产量，这是在氢和氧等离子体中热解时的数据。

当热力学计算系统 C-H-S-N-O 和乌拉尔地区的高黏度石油成分等同时，就可以得到温度和氢石油比，这就可以保证完全的分解石油中有机物成分。由于运用了热力学计算的结果，我们就可以在规划和安排加工碳氢原料的实验中，做到有机废物的无害化和充分的利用。

17.2　由碳氢化合物原料得到乙炔

现在，工业生产乙炔是靠把天然气通过热氧反应来热解，同时得到了副产品 $CO+H_2$ 合成气体和炭黑。

在热氧化剂热解天然气的同时，消耗了大量的原料来合成乙炔，这主要是因为燃烧时，仅有 23%~25%的甲烷是用来生产合成乙炔，其他大部分(55%)是为了得到高温，尽管生产了大量的合成气体(1t C_2H_2 就可以生产 10000m^3 $CO+H_2$ 合成气体)，但同时消耗了大量的能源，包括生产氧的能源。生产 1t C_2H_2 需要 4.7t 能源。

实际上反应热没有被充分利用，而且炭黑在产品中也没有完全分离出来。

从混合物中提取气体是非常繁琐和耗能的，在应用有机溶剂的情况下，生产

乙炔又造成了许多的有机废物，至今也没有找到合理利用这些废物的方法。

17.2.1　在氢等离子体中用天然气合成乙炔

在氢等离子体中热解天然气(图 17-1)可以降低原料的消耗，而且不需要生产氧的过程，进行这个过程只要求氢，它是作为把等离子体发生器投入运行所必需的。同时在工作状态中，我们也应用工业氢(氢、甲烷的分馏)。它是在由热解气体取得乙炔之后得到的，热解气体的干燥的淬冷气置放在专门的热交换器中，所以可以利用这些气体的热去得到水蒸气，炭黑是通过专门的过滤器从气体中分离出来，作为有用的产物。炭黑的收集可以与乙炔的混合物中气体的清洗同时进行。

化学上无害的有机成分收集在一起，就可以回到热解阶段，作为二次原料。分离出乙炔所需的溶剂，又可以回到热解过程中，剩余的工业氢可以作为在石油加工过程中的燃料气体使用。

实验研究是在实验和半工业性的设备上进行的，低温等离子体发生器是直流的水蒸气等离子体发生器，实验室的等离子体发生器的功率为 20kW，而工业性的等离子体发生器的功率可以到 1500kW。

热解天然气是在如下设备中进行：等离子体发生器、反应器、淬冷器、原料供给装置。原料的进入是径向加到等离子体射流中的。

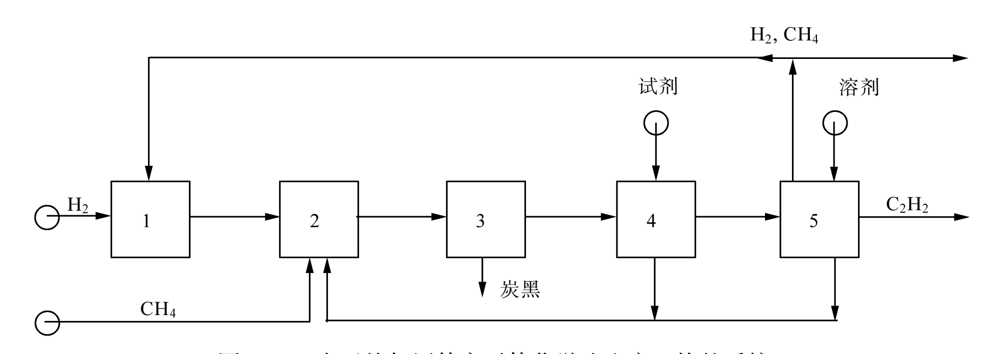


图 17-1　由天然气用等离子体化学法生产乙炔的系统

1. 气体的准备；2. 热解；3. 提取炭黑；4. 由同系物提取；5. 分离乙炔

17.2.2　实验工作的结果

实验以及工业实验的基本数据在表 17-1 中给出。

在表 17-2 中列出了加工天然气生成乙炔的热氧法和等离子体化学热解法的常用技术指标。等离子体化学热解与热氧法相比具有很大的优越性：消耗原料少，总能耗少。等离子体化学加工天然气保证了生态的清洁及生产乙炔过程中

的无害排出。

表 17-1　热解天然气在氢等离子体过程中的数据

流量/(m^3/h)	等离子体发生器的功率/kW	天然气 C_2H_2 在气体中的浓度(体积分数)/%	转化率(摩尔分数)/%	消耗的电能/(kW · h/kg)
		实验设备		
4.2	20	14.0	67	9.8
4.1	20	14.6	67	10.1
4.3	21	13.5	67	10.1
4.0	20	14.5	68	10.1
		工业实验设备		
215	1000	12.0	65	10.0
200	1000	13.0	66	10.0
190	1100	14.0	68	10.2
250	1100	12.5	62	9.7
195	1000	13.2	67	10.1

表 17-2　比较加工天然气成乙炔的不同方法的经济技术指标(每吨 C_2H_2)

指　标		热　解	
		热氧循环	等离子体化学循环
原料的消耗	天然气/km^3	7.2	2.4
能源的消耗	电能/(MW · h)	2.3	11.0
	蒸汽/Gcal	5.0	0.2
	回水/km^3	0.9	0.35
	氧(95)/km^3	3.8	
	溶剂/kg	7.5	7.5
产物	合成气/km^3	10.2	
	工业氢/km^3		1.1
	总的能量/(a · t)	4.7	3.6

17.2.3　由液体碳氢化合物合成乙炔、乙烯、丙烯

现在得到乙烯、丙烯的主要方法是在石油的管式炉中进行热解分馏。原料是利用液化气(分馏的 C_4)、液体的碳氢化合物 C_5 和 C_6、气体汽油和直接流送的

汽油。

在热解得到乙烯、丙烯的产物时，所需要的是低辛烷的或者是气体汽油，比例大约不多于 35%。如果要保证每年生产 30 万 t 乙烯，就要求每年消耗 100 万 t 低辛烷汽油。为此，就必须加工约 1000 万 t 石油。

可以得到(轻和重)焦油，作为热解的副产品，在约 1t C_2H_4 中，可以得到 0.3t 焦油。由液体的产物中就可以进行丁烯-丁二烯的分馏。由于液化气体和汽油匮乏，所以要求热解更重的碳氢化合物——煤油、柴油和瓦斯气。过渡到高沸点石油的分馏急剧地降低乙烯的产量，而且相应地增加热解焦油的产量。例如，在热解真空瓦斯时，乙烯的产量降低到 20%(质量分数)，热解焦油的产量提高到 50%(质量分数)。

由于结焦很快，加工重分馏产物就急剧地降低了炉子的运行时间。

因此，在管式炉中的热解不可以解决石油的重分馏问题(煤油、柴油、瓦斯的)，如果重油作为原料，就急剧降低了过程的经济技术指标。

相对于管式炉中的热解来说，等离子体化学热解液态的碳氢化合物具有的优点是等离子体化学热解液体碳氢化合物的研究可以在实验室和半工业设备中进行[2,3]。作为原料，使用的是直接流出的低辛汽油、气体汽油、石油或者是精馏石油的宝蓝色的残渣、用过的煤油、柴油、真空瓦斯、重油。

在实验室设备中，氢等离子体发生器的功率大约是 20kW。在工业实验设备中，热解液体碳氢化合物是在氢或氢和甲烷等离子体中进行的。等离子体发生器的最大功率为 1.5MW。液体碳氢化合物得到乙炔是由以下过程组成的：

(1) 准备等离子体气体；

(2) 准备原料；

(3) 等离子体化学热解；

(4) 分离工业炭；

(5) 清洗均质的乙炔。

在清洗冲淡了的乙炔的同系物之后，还有比较合适的合成有机物，这里包括氯的有机物。

冲淡了的乙炔品质根据杂质的含量(体积分数)计算：

乙烯苯	0.001
甲基乙炔	0.001
丙烯	0.007
二烯丙烯	没有

在工业实验中，氢等离子体中热解液态碳氢化合物得到的技术数据见表 17-3。

表 17-3　在氢气等离子体热解液体碳氢化合物过程中的技术指标

原料	原料的产额/(kg/h)	$C_2H_2+C_2H_4$的产额(根据原料的百分比)/%	每千克所需能耗/kcal
汽油	500	78.0	5.7
石油	500	76.0	6.1
石油裂解的蒸馏釜残渣	500	77.0	5.8
煤油	100	75.5	5.6
用过的煤油	100	73.0	5.9
柴油	100	72.5	5.0
真空瓦斯	100	65.0	4.0
重油	100	52.0	4.0

文献[4]，[5]中列出了在等离子体化学过程中由碳氢化合物得到乙炔和乙烯的经济技术指标。作为比较的基础，列出了热氧热解天然气的过程，均质汽油的热解，汽油在管式炉中的热解技术指标。

这些比较表明和其他的过程相比，等离子体化学过程能保证最高的转化率，而且在每一单位产品中消耗的原料最小。所需要的能耗与其他的传统过程比较也是最低的，见表 17-4。

表 17-4　对热解液体碳氢化合物不同方法的指标比较

指　标		热解汽油	
		均匀的[6]	等离子体化学[3]
生产 1t C_2H_2 所需要的原料	低辛烷/t	3.0	2.0
	氢气/km^3		0.1
	天然气/km^3	2.2	
能源的消耗	耗电/(kW · h)	4.0	8.2
	蒸气/Gcal	4.9	2.0
	循环水/km^3	0.8	0.3
	氧气/km^3	4.0	
副产品	合成气体/km^3	4.5	
	工业氢/km^3		0.5
	乙烯/t	0.5	0.5
	总能源消耗(标煤 7000kcal/kg)/[t/(a · t)]	4.1	2.8

17.2.4　石油的深加工

在提取了较透明的石油产品(汽油、煤油、柴油)和石油的分馏物后，形成了固体的石油残渣(重油、沥青)。因石油的类别不同，剩余物占 50%~80%。在石油的剩余物中，集中了一些含亚硫的混合物和紫红岩(钒——紫红色的，镍——紫红色的)，由于提高了硫和金属的含量，所以就限制了它们作为燃料来使用。利用高黏性的石油和石油的剩余物作为补充的碳氢化合物的来源，对于生产透明的石油产品，是一个困难的技术经济难题。热解不能解决这个问题，因为在利用这个工艺过程时，得到的是不稳定的低辛烷的高硫汽油、热瓦斯、高硫的沥青，且这些物质的燃烧热质都很低。

加工高黏性的石油之所以可能，是因为在含氢的等离子体射流中利用热解强分解过程，它是吸热介质和反应介质。考虑了热力学的计算，曾用等离子体化学重石油的剩余物和高黏性的乌拉尔地区的石油进行实验研究，见表 17-5。

表 17-5　在氢等离子体中高黏性石油和重石油的剩余物的热解指标

指标	高黏性石油	真空瓦斯	重油	沥青
转化率(质量分数)/%	99.0	99.0	99.99	99.1
产物(C_2H_2,C_2H_4，C_3H_6,C_4H_6)/%	74.0	76.0	50.0	25.0
脱硫率/%	97.0	95.5	97.5	97.5
去金属率/%	95.0	90.0	88.0	80.1
能耗/(MJ/kg)	13	11	12	15

这套设备是由电源、直流等离子体发生器、给料装置、等离子体化学反应器、淬冷装置、提取残渣的过滤器、分析气体的取样回路所组成。原料的样品——重石油的残渣和高黏度石油，都需要预先加热，其目的是保证由容器到反应器的较好的流动性。

在氢等离子体中热解可以保证原料比较高的转化率、脱硫以及重石油的残渣和高黏性的石油的去金属化。有限度地把硫变成了硫化氢，紫红色的金属可以完全分离，金属主要集中在碳的剩余物里，碳氢化合物就可以转变成无限的碳氢化合物(乙炔、乙烯、丙烯)、氢、汽油的分馏物。

等离子体化学加工重的石油的分馏物可以利用低温等离子体氢的能量，这就允许深加工石油，简化了工艺流程，在这个系统就可以省去昂贵的水力热裂化过程。

这种深加工工艺，所有的反应产物都是有用的，而且在每 1 吨产品中消耗的

能量要比热裂解、热催化法低。

17.3　由煤生产乙炔

煤不仅仅作为能源，而且还是生产许多化学产品的原料。最通用的就是炼焦，煤的转化一般是要用氧化剂(氧、空气)和水蒸气，同样也得到 $CO+H_2$ 的合成气体。在合成气体的基础上，合成气体可以生产许多吨的甲烷和其他的化学产品，这里面包括合成碳氢化合物(根据弗舍亚-特罗布沙方法)。

用煤生产乙炔经过碳化方解石已经得到广泛的应用，但是这个过程是非常繁重和耗能的(1kg 乙炔需要消耗 12kW · h 的电能)，而且有 30%的煤变成了碳的氧化物，这个工艺过程严重污染周围的环境，因为它发出大量的灰、氧化碳，并产生了大量的废水(1t 乙炔产生 $30m^3$ 废水)。

通过改善电石炉(封闭的炉子、利用炉气)，用电石法也可以得到乙炔，尽管它严重消耗材料和能源，但也还在使用。

等离子体化学被认为是节省原料的由煤直接生产乙炔的工艺，这是一种可供选择且节省原料的炭化法[7]。在氢等离子体中热解煤可以保证乙炔的高产量，同时利用熟石灰，还可以使排出水变成矿泉水。

在氢等离子体中用煤得到乙炔的科学研究和工业实验已经在不同的国家进行，如美国、德国等。

根据美国专家的计算，用等离子体热解煤得到乙炔的方法可以和用石油生产氯乙烯和醋酸乙烯酯相媲美。技术经济指标计算的结果(由 AVCO 公司的专家得到)证明，等离子体化学法可以和炭化、热氧化、热解甲烷法相比较。

由上述的实验室设备和工业实验设备研究可以看到，用等离子体化学法生产乙炔可用各种各样的煤作为原料，如利用了巴斯克斯的泥煤，哈萨克斯坦的石煤，和东西伯利亚的石煤等[3,4]。

这些研究是在功率 3~4kW 设备上进行的，设备是由电源、等离子体发生器、反应器、碎煤机、淬冷设备、循环装置和过滤器组成(过滤器是为了提取固体残渣)，还有输送等离子体气体的装置，清洗杂质的装置。等离子体气体是氢或含氢的气体，给反应器提供的煤经过了不同的分馏，煤的流量的变化是 3~15kg/h。排出气体的成分是用色谱仪分析的，考虑到所得到的好的结果是在实验台上进行的，所以进一步用等离子体化学设备、功率 1500kW 设备再进行实验。这套设备包括了下面一些部分：等离子体气体的准备、煤的准备、等离子体化学热解、提取固体残渣。

反应的气态产物有氢、甲烷、乙炔、乙烯、氧化碳、碳氧化合物，参加热解

气体的成分有浓度不大的硫化氢、亚磷氢、均匀的乙炔。曾经研究过能耗的影响，煤粒子的尺寸、反应器的结构对热解过程的指标的影响，用褐煤样品得到乙炔的最大产量是 25%，这在计算中用了干的碎煤块。在理想的条件下得到 1kg 乙炔的能耗：8kW/h。

表 17-6 列出了由不同方法(电石法和等离子体化学法)所用的经济指标的比较[3]。

表 17-6　用煤得到乙炔工艺过程的参数比较(用于 1t C_2H_2 的消耗)

指　标		方　法	
		电石法	等离子体化学法
原　料	焦炭或煤/t	3.6	
	褐煤/t		4.0
	石灰石/t	5.1	
	氢气/km^3		0.1
	溶剂/kg		1.5
能　耗	电/(kW · h)	11.5	10.0
	水蒸气/t	0.3	
	化学清洗水/m^3	4	4
	冷却用的回水/m^3	320	250
副产品	炉气/km^3	1.20	
	合成气体+CH_4($CO+H_2+CH_4$)/km^3		3.0
	碳渣/t		1.2
二次能耗	水蒸气/t		4
	总消耗/[t/(a · t)]	4.3	3.5

在用经济技术指标评估等离子体化学法由煤得到乙炔时作为比较的例子是生产氯乙烯[4]。计算表明，由乙炔生产氯乙烯用的乙炔是用等离子体化学法生产的，是可以和氯乙烯相竞争的，氯乙烯是由乙烯平衡法得到的或者由乙炔经过炭化方解石得到的。

由煤生产氯乙烯的工艺流程是用等离子体化学法的，由以下环节组成(图 17-2)：

(1) 煤的准备；

(2) 等离子体气体的准备；

(3) 热解煤；

(4) 提取固体残渣；

(5) 在废物中清洗 H_2S、PH_3、CO_2；

(6) 从稀薄的乙炔中合成氯乙烯。

为了进行这种过程，需要褐煤和氢。在联合生产时，要包括生产电解食盐的化学工厂，既要保证在试车时能生产氢，还要有电解氢和氯合成的氯化氢。

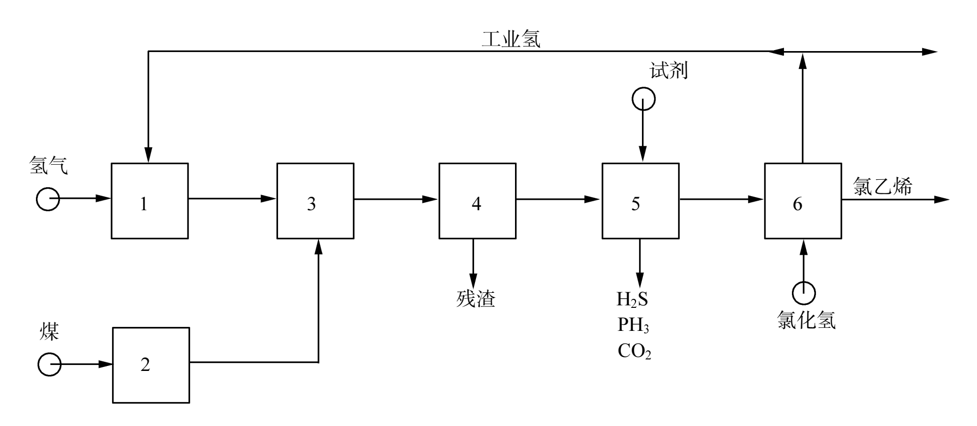


图 17-2　用等离子体化学法由煤生产氯乙烯的工艺流程

1. 气体准备；2. 煤的准备；3. 热解；4. 提取残渣；5. 清洗混合物；6. 合成氯乙烯

在热解的正常运行阶段，我们要利用合成氯乙烯的部分合成气体，合成气体 $CO+H_2$ 可以用来作为燃料，如在燃气透平中，或者是在补充氢气后作为生产甲烷的燃料或者是按弗舍耳-特罗布沙法来生产碳氢化合物。

在最后的总结中，当用等离子体化学法由煤得到乙炔的总能耗要比碳化法低 $\frac{1}{5}$，但是根据现在的数据氯乙烯可以得到稀薄的乙炔(不用由热解气体中提取乙炔)。

因此合成氯乙烯和醋酸乙烯酯由稀薄的乙炔用等离子体化学法大大简化了生产工艺，降低了投资及运行费用。

17.4　加工与利用化学生产过程中的废料

现代有机产物的生产的特点是种类繁多、数量巨大。由于热力学及动力学的限制，不可能 100%地把原料转换成所需产品，从复杂的混合物中提取纯净的特定

成分，因为这在经济上经常是不合算的。其他的大部分产品没有充分利用，而且还污染周围的环境，最有毒的是氯的有机废物。这就是我们要从副产品中得到一些有用东西的前提(在 1t 产品中可以得到 0.01~0.7t 副产品)。

17.4.1 在氢等离子体中加工有机的氯化废物

为了建立封闭的工艺循环和少废物或者是无废物的生产。用等离子体化学加工废物可以看成是可选择的热力学无害的加氯过程，在低温等离子体氢的作用下，可以产生完全的分解任何复杂的有机物质，这些都是废料中的成分。氢等离子体热解碳的原料就可以变成许多碳氢化合物(乙炔、乙烯)，甲烷、工业炭；氧——氧化碳；氯——氯化氢。许多的碳氢化合物都是合成有机产品的原料，其中包括氯的有机物。

这种研究是在实验室和工业实验设备上进行的[2]。

在实验室设备上进行了在等离子体中热解氢，它产生 28 种有毒的废物，其中包括液体的氯有机废物，同时还在生产乙烯氯、氯化丙烯基、氯环氧丙烷、二氯乙烷、甲义二氯、三氯乙烯、氯丁二烯(氯丁橡胶)、过氯乙烯树脂(焦油)时的废物；生产氯化汽油后的树脂(焦油)、过氯化碳的固态树脂(四氯化碳和全氯乙烯)、除莠剂。作为原料同样可以利用不含氯的有机废物：在蒸馏釜中生产丁二烯洗涤剂的残渣和乙戊二烯的橡胶，还有生产乙烯后的轻油和重油，生产后的废油；氯有机和有机废料的混合物；生产氯乙烯后的气体废物，生产氯乙烯和氯环氧丙烷的气体废物。

研究过程热解某些类型的排出物在实验设备上的结果见表 17-7。

表 17-7 在氢等离子体中等离子体化学热解各种废物在实验室设备中的技术数据

指 标		生产乙烯基吡叮的废物		生产二氯乙烷的废物	
		氯乙烯烧碱工厂	季明斯基化学工厂	伏尔加格勒的烧碱工厂	斯特林马克的烧碱工厂
热解时的原料量/(kg/h)		9.00	7.68	10.33	7.40
热负荷/(kW · h/kg)		1.60	1.62	1.44	1.68
原料的转化率/%		99.0	98.18	99.1	99.00
产额/%	乙 炔	12.12	10.17	7.02	12.78
	乙 烯	8.32	9.73	2.51	3.66
	氯乙烯		5.44		

分解氯有机废物的基本产品是乙炔和氯化氢，这些可以作为合成氯有机产物的原料。

尽管含碳化合物的数量很大，但是它们在工业实验室阶段，在等离子体化学加工的过程应该说是万能的，见图 17-3。这套设备是由等离子体发生器、等离子体化学反应器、淬冷设备组成，等离子体发生器的电源是由供电系统产生的直流电。

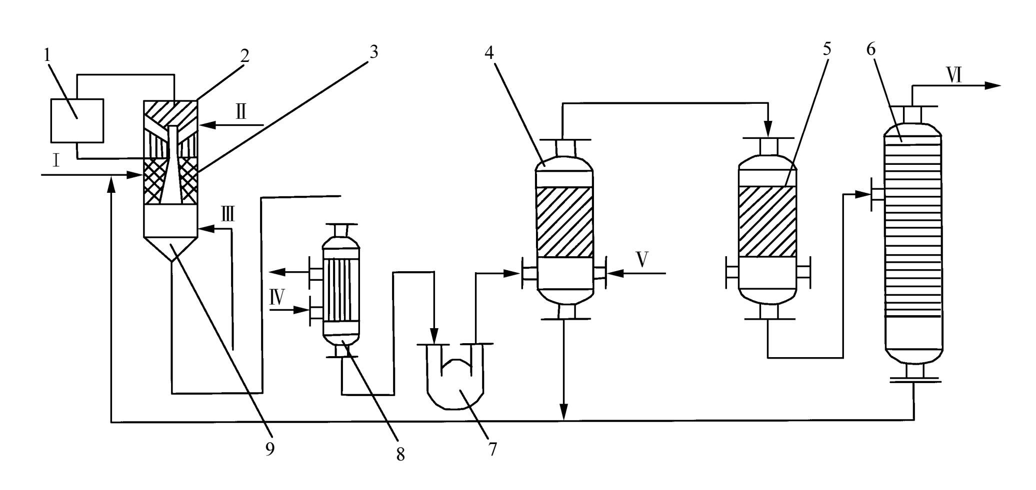


图 17-3　等离子体化学设备的工艺系统

1. 电源；2. 等离子体发生器；3. 反应器；4. 有选择的清洗反应器；5. 合成反应器；6. 分离柱；7. 压缩机；8. 热交换器；9. 淬冷设备；Ⅰ. 废物；Ⅱ. 等离子体气体；Ⅲ. 淬冷剂；Ⅳ. 冷却剂；Ⅴ. 氯；Ⅵ. 有机产物

这套设备的工作是采用下述方式：在等离子体发生器中，等离子体气体是靠电弧加热到 3000~5000K 平均温度，进到等离子体化学反应器中，和原料混合，加热和蒸发原料，同时热解，这样就可以得到乙炔、氯化氢、甲烷和氢气。热解的气体在密闭的淬冷室中快速冷却，以后得到进一步的冷却是在热交换器中，被冷却的热解气体被压缩机送到反应器中清洗，这里热解气体是从均匀的乙炔和碳氢化合物 C_3、C_4 中用选择加氯法清洗出来。清洗在飞溅设备中进行，是在一种熔化介质中，而且还有催化剂参加。残渣在化学上是和氯有关的，又回到系统中再热解。根据对碳氢化合物技术要求已经清洗了的热解气体，是用来合成有机产品，又回到合成反应器中，在那里反应了的物质在交换柱中分离，从这些柱中可以提取有用的固体产物，蒸馏釜的剩余物在热解阶段可以作为原料再利用。

取决于开始的原料和最后的产品，等离子体化学工艺在它的生产过程中还包括了另外一些系统，如中性化有毒及有害的废物的系统，利用反应的副产品系统等。在反应器温度 T 为 1000~1500℃时，对所有的有机化合物产生分解，这里进

行的反应是和吸热值相互作用的反应以及形成氧化物的反应。如果在反应器中输入空气和氧气的等离子体，就可以在氢气等离子体中得到大量的碳氢化合物，在水蒸气的等离子体中就得到合成气体。

如果我们用空气代替氢气作为吸热工质(也可以是氧气)，就可以分解复杂的化合物，而且相伴产生的是用氧化剂形成的“残余部分碎片”。因此，就可以消灭那些复杂的有毒的物质，如生产化学除草剂中的废物。这些是在利用除莠剂及它们的混合物中无法再利用的。在生产工艺过程中的最后一个阶段，这个设备里还包括了中性化以上所需成分的系统，如氧化硫、铅、磷等。

在氢等离子体的工业实验装置中，等离子体发生器的功率为 1.5MW(图 17-3)工艺流程的研究表明在工作中，设备的整个系统包括得到清洗稀薄的乙炔+氯化氢，如果改变原料的成分和热解的工况，乙炔和乙烯的摩尔数比例在 0.4~0.5 的范围内变化。这种成分的气体可以建立氯有机物产品的生产工艺。对氯要进行平衡，如果不利用氧化氯的阶段，所要求的碳、氢、氯在原料中的比例就得到混合的有机和氯的有机排放物。从热力学计算出发，C-H-Cl 系统热解的气体从不希望的混合物中清洗，可以用选择的氯化法。

由稀薄的乙炔、乙烯可以聚合生产高产额的下述氯的有机产物，如：氯乙烯、1.2-二氯乙烷、1.1-二乙烷氯、1.1.2-三氯乙烷、1.1.1-三氯乙烷、1.1.2.2-四氯乙烷、三氯乙烷(图 17-4)。上述氯的有机产品合成过程选择率是 97%~99%。

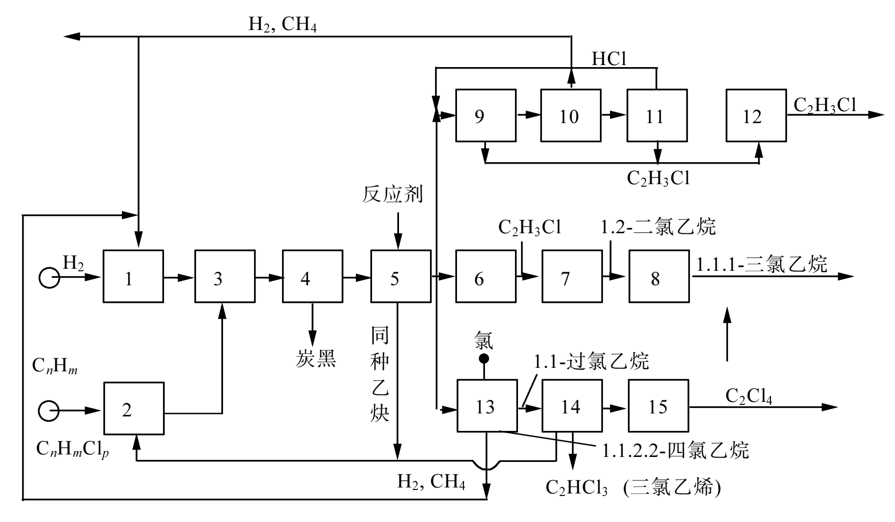


图 17-4　在等离子体化学法的基础上，由有机废物中生产氯的有机物产品系统图

1. 气体准备；2. 原料准备；3. 热解；4. 分离炭黑；5. 清洗同系物；6. 合成氯乙烯；7. 合成 1.1-二氯乙烷；8. 合成甲基氯；9. 合成氯乙烯；10. 合成 1.2-二氯乙烷；11. 热解二氯乙烷；12. 精馏二氯乙烷；13. 合成四氯乙烷；14. 合成三氯乙烷；15. 合成过氯乙烷

热解含氯有机废物在工业实验装置中的指标见表 17-8。

用等离子体化学法加工废物的技术效果如下：

(1) 可以尽量多地利用原料中的元素，增加了最后产品的输出份额；

(2) 过程是闭合的，无废物的；

(3) 作为吸热工质利用的是氢等离子体，接触时间很短，分解过程的速度很快。这些保证了在热解阶段反应体积的很高的产额和设备的最小尺寸。

表 17-8　在氢等离子体中在工业实验设备上氯有机废物的热解结果

指　标	产　物	
	氯乙烯	氯环氧丙烷
原料的消耗量/(kg/h)	200	400
分离原料的能耗/(MW · h/kg)	1.44	0.9
在气体中 C_2H_2 的浓度/%(体积)	9.5	14.7
在单位原料得到的乙炔和乙烯的总份额/%(体积)	15.5	23.4

技术经济指标计算[2,3]表明，等离子体化学法的利用比在炉子中的热解法优越得多，根据国家化工标准和化工机械标准给出的数据可以设计工业实验和工业设备，并且还完成了这些设备的设计。

在设计这些工艺过程中，曾经准备和进行了部门之间的等离子体化学法验收实验。等离子体化学计算模型得到的生产率是，在水蒸气等离子体发生器的功率是 750~1500kW，相应的产量是 375~750kg/h。等离子体化学法的工艺模型包括了等离子体发生器、反应器、淬冷装置，片状的过滤器(是为了清洗热解过程中的固体混合物)，这两个模型曾在化工机械 375 和化工机械 750 已经系列生产和并用在俄罗斯及独联体的化学企业。

17.4.2　由氯有机废物得到工业炭

在氢等离子体中用等离子体化学热解法去热解有机物和氯有机废物形成了大量的工业炭(炭黑)，它可以用来作为成品在市场出售。在这种情况下，对图 17-3 所描绘的工艺流程中还要添加一个工业炭的环节，它是在热解气体得到的。在实验室和工业实验设备上，进行了这个工艺流程的研究，得到了市场出售的炭黑，而且也掌握了有效提取由气体中得到炭黑的设备，得到了石墨炭黑。

这个过程利用各种生产过程中氯有机废物作为原料，如氯乙烯、二氯乙烷、三氯乙烷、过氯乙烷、氯环氧丙烷、过氯碳等。

已经实现了利用现代方法分析工业碳的结构和表面性质，应用等离子体化学方法生产工业炭的领域(等离子体化工标准)也得到确定。根据等离子体化工标准

的品质就得到了热炭黑(根据附着力和硫化速度)。

我们还做出了等离子体化学生产工业炭的技术条件，得到了一系列实验室的产品，这为进一步在工业实验上的研究奠定了实验基础。

17.5 有毒的有机废物无害化

在工业的各个部门和在生活上周围环境排放了一定数量的有机和生物废物，并形成积累由于这些废物的成分各种各样以及由此产生的这种不确定性，而且也有很多物质进到这些成分中，这就要求完全地消除这些废物，把它们变成少毒或者无毒的化合物。

在等离子体射流中的无害化是必须选择的过程，它主要是把这些废物在炉子里燃烧。在普通的炉子里温度(≤1200℃)不能消除一些难熔的混合物，所以就不能保证完全的无害化。为了支持燃烧这些难熔的废物就要求补充燃料。低温等离子体就允许把各种各样的有机混合物转变成很少的物质，而且可以不选择进入到废物中的成分。

高的温度(约为 5000K)以及等离子体射流的能量有利于进行以下过程：

(1) 进行高转换率的分解过程；

(2) 将难于燃烧的或不能燃烧的废物无害化；

(3) 保证比较高的反应体积的产额。

作为氧化介质(等离子体气体)，是利用空气、氧气、空气和氧气的混合物、水蒸气。

17.5.1 氯有机废物的无害化

在实验室设备中进行了各种氯有机废物在空气等离子体中的无害化，其原料是化工企业中蒸馏釜的残渣及由这些机械、机床和仪表制造工业排出的氯有机物的溶液。

实验设备包括直流电源、等离子体发生器、反应器、淬冷设备及提取非有机物废物的过滤器，还有气体的中性化环节、带有仪表的控制系统等。一般这种空气等离子体发生器的功率为 10~20kW，原料的处理量为 2~20kg/h。

在无害化氯有机废物时，燃烧产物有氮气、碳气、氧气、氯化氢、水蒸气。在中和了氯化氢后，气体中有氮气、二氧化碳、氧气，NO_x 的体积浓度不超过 1.5mg/cm^3。在中和氯化氢时，就形成了含有氯化钠的排水。基本的技术数据如下：

(1) 无害化程度达到 99.999%~100%；

(2) 分解 1kg 废物的能耗是 0.5~2kW · h。

17.5.2　不同级别的有机废物混合物的无害化

把不同等级有机废物的混合物(氯有机混合物、氟有机混合物、硫有机混合物、金属有机混合物和它们的混合物)作为研究对象。这种废料的一种无害化的形式是生产杀虫剂和除莠剂，这在过去是不适合或者是无法利用的，它们要求处理废物的成分为：C—H—Cl，C—Cl，C—H—P—Cl，C—H—O—S，C—H—N—Cl，C—H—O—P—S，C—H—O—P—F，C—H—N—Me，Me=Zn, Mn。

考虑到杀虫剂的商品含有非有机物成分(Al_2O_3，SiO_2，MgO 等)，因此在工艺流程中必须考虑在气体的无害化中提取金属的氧化物。

在空气等离子体中无害有机物是和一些元素相联系的，把这些元素转换成普通的化合物：$P \rightarrow P_2O_5$；$S \rightarrow SO_2, SO_3$；$Cl \rightarrow HCl$；$Br \rightarrow HBr$；$I \rightarrow HI$；$F \rightarrow HF$。

无害化杀虫剂的实验设备和无害化氯有机废物的设备相似，非有机物的残渣在回旋和手套箱的过滤器中产生。其基本数据为

(1) 转换率为 99.999%~100%；

(2) 分解 1kg 废物的能耗是 0.5~2kW · h。

气体中的 HCl、HF、HI 在中和以后就没有了，气体中的 NO_x、SO_2、P_2O_5 的浓度低于国家标准。

化学加工无害化某些种类的杀虫剂是把它们变成稀释的矿山肥料溶液(NH_3NO_2、$(NH_4)P_2O_4$)，这在原则上也是可能的。

17.5.3　生物清洗建筑废物的无害化

放射性废物和残渣或者在建筑生物清洗以后积累的残渣，它们积累下来会导致土地表面的荒漠化和污染周围的环境。曾经制订了用空气等离子体去除这些淤泥的工艺，先要利用专门的过滤器和补充一些试剂，使得这些废物浓缩和无害化，这些残渣的体积可以减小 60 倍。在浓缩了放射性废物和残渣后，把它放进等离子体化学反应器中，它的生产额度是 100kg/h。在无害化后，在排出的气体中没有发现生物和有机物质。

人们根据实验的结果做出的一些设计产额为 60t/h 的设备，并设计出一种工艺来处理任何一个企业和城市的放射性废物和残渣。

结　　论

上述研究等离子体化学热解碳氢化合物原料的过程曾经在不同工艺设备中进行过，其目的不仅仅是消灭和使工业废物无害化，它们的加工和提取物还可以作

为生产过程中的补充原料。这就要求生产循环为干净的封闭(或接近封闭)的循环，如在由煤生产乙炔的过程。由于全世界生态都要求对工业生产的强化，在生产循环中提取补充的原料，所以人们对上述过程的研究兴趣越来越浓，而且越来越具有现实意义。

第 18 章　对固体废物的等离子体热加工

引　　言

在用等离子体的方法和设备在加热液体与粉末状废物的工艺方面，西伯利亚分院在朱可夫院士的领导下进行了很多年的研究，此外，还有很多著名的研究所，如国立氮气工业研究所；国立应用化学研究所，国立氟工业研究所与设计院，国立化工机器制造研究所和设计院[1~3]。最近十五年，西伯利亚分院理论与应用力学研究所一直在进行这些工作。在 OOO“火焰工艺”中也进行了等离子体化学加工固体废物的研究[4~6]。建立了功率为 30~100kW 的实验室等离子体设备和功率为 100kW~1MW 的工业实验设备。

热加工废料(或者是用火焰燃烧)具有很久和广泛的应用：在所有的国家几乎 100%的固体生活废料都是用这个办法来处理。

利用等离子体设备扩大了纯粹用热加工工艺的可能范围：第一，应用等离子体加热，可以减少排出废物的烟气数量；第二，随着燃烧和废物的汽化，在一个设备上，可以熔化焦炭渣、完全燃烧二氧化碳和玻璃状无机废物；第三，在应用等离子体设备汽化废物时，可以得到高质量的合成气体——这是根据发热量和参数来确定的，这些参数是不需要有补充的加工环节就可以利用在化工流程上。

18.1　对火焰垃圾焚化工厂中形成的炉灰进行等离子体重熔

燃烧固体生活排放物(MSW)形成了两种形式的灰烬：底灰(bottom ash，BA)和飞灰(fly ash，或者 FA)，它们是在清洗烟气中分出来的。在 BA 中可以有 30%未燃烧的碳，其中碳氢化合物的形式包括苯芘和碳氢致癌物质。在 FA 中主要是炭灰和容易飞逸的重金属混合物——氧化物、氟化物、硫酸盐以及在炭灰中可能沉积和聚集了的多氟化物和呋喃。对于一些国家，差不多 100%的 MSW 被燃烧，BA+FA 的体积达到几百万吨，它们是带着高浓度的有害混合物。所以它们的储存引起了严重的问题。解决上述问题的途径是在等离子体炉中融化灰烬，这样，就可以得到化学上惰性的灰渣、无害的气体排放物和不多的(5%~10%，按质量)二次 FA，在这方面大力发展的是日本[7]。

在工作过程中建立了实验平台，功率为 100kW，实验室装备 500kW，工业实验室装备可以达到 1MW。设备的系统框图见图 18-1。它包括了原始灰烬的搬运和计量系统，

带着水力给灰的等离子体炉，连续排灰和灰渣粒化的设备。排放物的燃烧气，排放气体的冷却和清洗系统，气体熔解时的燃烧是由带有切向进烟器的旋风燃烧室实现的。燃烧室出口中的气体含量CO<150mg/m^{3}和NO_x = 200~300mg/ m^3(在排放烟气中氧的含量 O_2 = 3%~5%)。烟气的清洗系统是一个潮湿的洗涤机，是为了冷却和中性化气体，套袖式的过滤器是为了清除固体混合物，洗涤机是为了完全清洗烟气，是用碱性溶剂的方式清洗。在这个设备上达到的生产能力按灰烬是 600kg/h，按比能耗是0.75~1kWh/kg。生产能力的增加受到灰烬准备系统和排气的冷却清洗系统的限制。

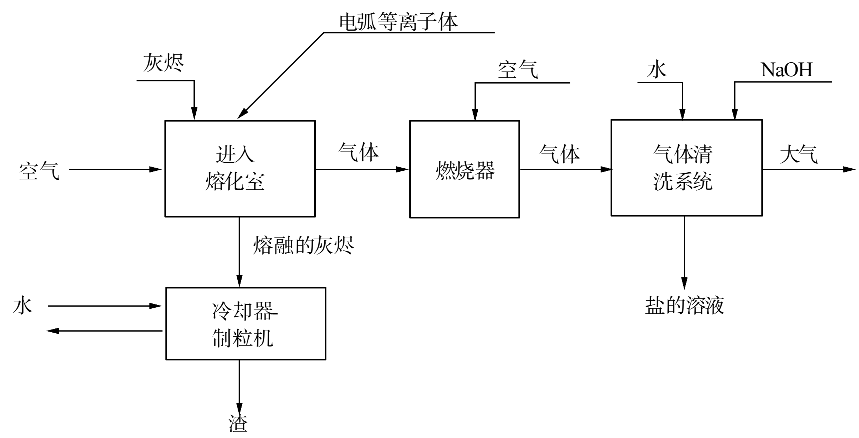


图 18-1　为了熔化垃圾灰烬的等离子体热化设备系统框图

等离子体炉(图 18-2)具有金属的外壳，里面是用难熔、耐火砖砌铺的内衬(5)；在炉膛中安放了等离子体发生器和搅拌系统(1)、气体和液体喷嘴(2)、灰槽(3)、把灰引进炉的机构(4)、熔融物引出和制粒系统(6)、观察窗(7)。

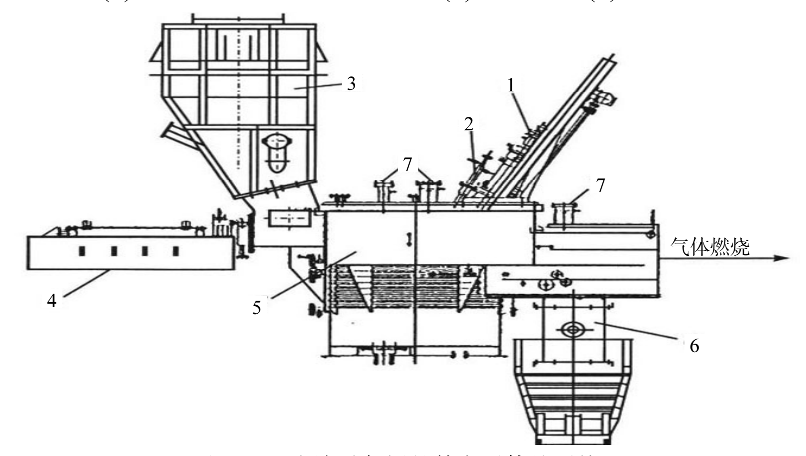


图 18-2　为熔融灰烬的等离子体炉系统

1. 等离子体发生器；2. 喷嘴；3. 灰槽；4. 把灰引进炉膛的机构；

5. 熔融室；6. 排出熔融物及制粒系统；7. 观察窗

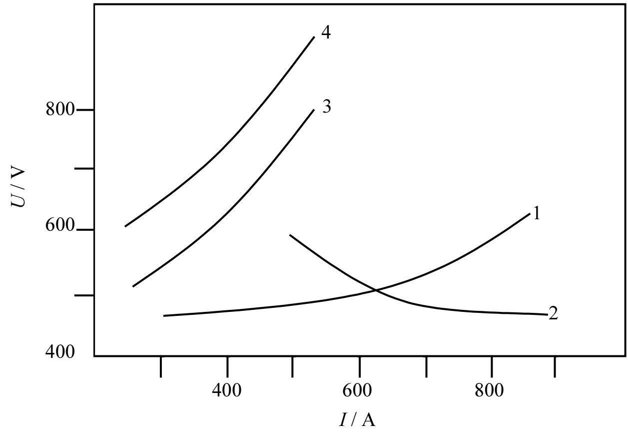


图 18-3　等离子体发生器的伏安特性

1. 射流等离子体发生器。2~4. 带有可动弧的等离子体发生器：

2. 射流工况；3,4. 可动弧工况

为了熔融灰烬，我们在实验设备上设计了两种等离子体发生器，都是 500kW，都是在空气中工作的。一个是等离子体射流型，另一个是既可以工作在射流工况，又可以在可动弧工况(同时它们既是直流弧，又是反极性弧)。为此，炉子具有平底的电极，图 18-3 表明了它的伏安特性(等离子体发生器的伏安特性)。第二个等离子体发生器射流工艺在锅炉的加热阶段使用。

应该指出，如果出现 2，相应于带凸台的等离子体发生器，那么出现 3 和 4，是带斜率的倒伏安特性曲线。这样剧烈地增加电压，是因为在灰渣中电压突然下降。

尽管等离子体进入炉膛比 12cm 还深，热流的测量表明带可移动弧的等离子体发生器比射流型具有更高的热效率η，在功率为 335kW 时它的效率$\eta = 82\%$，而这时对于射流型的等离子体发生器热效率$\eta = 70\%$。

带有可移动弧的等离子体发生器在给热量和灰渣时具有更高的有效性，例如，相等功率的带可移动弧的等离子体发生器的熔融室的直径是射流等离子体发生器的 1.5~2 倍。对更换极性的等离子体发生器，对灰渣加热有效性没有影响。但是它有一些特点是和电解相联系的，它们发生在熔融室，当电流通过它时。在正极性(直流的)时送电电极的边界，即金属渣，发生了金属的氧化，而当反极性(相反流向)时它们就还原，这表明在相反的极性处理废物的过程中，金属在熔融时的水平改变不大，而在正极性时它却减少。

在等离子体发生器正极性时，它的工作寿命是由阴极的寿命决定的，在我们的实验里，阴极是钨制成的，保护气体为 Ar 和 N_2，流量为 3~5m^3/h。根据长时间实验设备的工作(到 200 小时)要求我们所期望的阴极寿命是 300~400h。在反极性

的等离子体发生器中，阴极是铜在保护气体 Ar 中，Ar 的流量 2~3m^3/h，工作的寿命由阳极的强度来决定。期望寿命在实验中不应该小于几千小时，1MW 功率的等离子体设备应用的就是这种类型的等离子体发生器。

在加热设备时，在熔融室经过喷嘴 2 给的是甲烷，甲烷是可以让炉子的出口有微弱恢复的介质，在排气中，CO 浓度超过 $500×10^{-6}$，NO_x 曾经小于 $300×10^{-6}$。在熔融室中的还原介质之所以能保证还原，一是靠炭灰的燃烧，二是靠甲烷的提供。

在不同的 BA/FA 比例情况下，100 小时的工作处理了 40 吨的灰烬。等离子体发生器的功率为 400~600kW，弧流为 450~750A，弧压为 600~800V；熔融时的温度为 1200~1500℃，真空程度是 30mm 水柱。空气在炉子中的总流量为 110m^3/h，甲烷的流量为 6~12m^3/h。

表 18-1 列出了 BA，FA，混合物 BA/FA = 6/4，灰渣，冷却清洗系统前的气体和二次 FA。

由表 18-1 可以看到，轻的飞灰元素已经从气体清洗系统中逸出(钾、钠、锌、镉、氯、硫)。另一方面，在渣中还有提高了含量的镁、铬(它们是由损坏的炉衬材料得到的)。在气体清洗系统中又重新熔解了灰，这灰的化学成分表示见表 18-1。FA(2)有很高的有害成分含量。因此得到的灰看来应该放在专门的除灰处。

表 18-1　起始和最终产物的化学成分(质量分数)　　(单位：%)

产物	BA	FA	BA/FA	灰渣	气体	FA(2)
CaO	16.3	32.5	22.8	30.3		3.7
SiO_2	32.8	16.4	26.3	34.9		4.3
Al_2O_3	12.4	9.1	11.1	14.7		1.8
MgO	2.3	3.5	2.8	3.7		0.5
Fe 的总含量	10	1.1	7.2	6.1		0.6
MnO	0.3	0.1	0.2	0.3		0.04
P_2O_5	4	2.9	3.5	4.3		2.9
TiO_2	1.1	2	1.5	2		
Na 的总含量	5	4.3	4.7	2.2		25.4
K 的总含量	1.3	2.7	1.9			15.1
Cl 的总含量	1.7	15	7	0.9	10.1	39.8
C	3.1	1.1	2.3		16.7	
H	2.1	0.6	1.5		10.9	
N	0.1	0.0	0.1		0.4	

续表

产物	BA	FA	BA/FA	灰渣	气体	FA(2)
S	0.4	3.5	1.6		9.8	2
H_2O	5	4.2	4.7		33.6	
Cr 的总含量	0.05	0.03	0.04	0.05		0.02
Zn	0.41	0.59	0.48	0.26		2.36
Cu	0.4	0.06	0.27	0.09		1.63
Ag	0.00041	0.00063	0.0005	0.0001		0.0037
Cd	0.00061	0.00186	0.0011	0.0001		0.0086
Pb	0.00074	0.0	0.0004			0.0036

BA/FA 由 9/1 变化到 1/9 时形成的产物如下列质量分数所示：渣 75.8%~70.5%，气体 14.6%~11.9%，FA(2)9.6%~17.6%。粒化的渣在形状上类似建筑碎石，它的尺寸为几毫米，黑色，不易溶解于水，弱酸，按所有的标准，它们适合修路、生产水泥等。

所建造的设备可以用来熔解任何一种材料，不管它是灰状的还是碎块状的。

18.2　处理医用废物

处理医用废物的等离子体设备的系统，产量为 250kg/h，见图 18-4。这个系统的基本设备——等离子体炉，它是为了处理包装的固体废物(1)。其中，包括供料环节(2)、供空气环节(3)、汽化室(4)、热加工室(5)及安置在里面的等离子体发生器(6)、出料口(7)和经过出料口排出的熔解物(8)(连续的或周期的)。在联结汽化室(4)和旋风燃烧器(10)的气路，而且还有排气的混合器(9)以及最后通过的气体清洗器(11)。

在设备运行时，等离子体发生器(6)开始预热炉衬和熔渣池。这时要把氧化氮送到汽化室(4)，而且还要把液体和气体形态的碳氢化合物送进去。当炉子加热到 1000~1100℃，在汽化室(4)借助于废料供给环节(2)周期性的给进废物包(1)，它们在燃烧气体的作用下进入热加工室(5)，同时空气经过环节(3)，它是放在汽化室(4)下面的，这时就汽化。不断地把空气加进汽化室，就会出现氧气不足，这就导致在汽化产品中氧化氮的浓度、氢气的浓度、甲烷的浓度及灰的浓度升高。

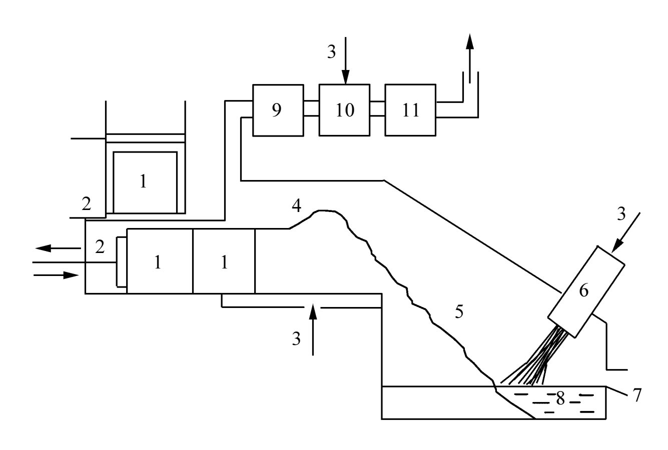


图 18-4 为了处理医用废物的等离子体设备系统

1. 废物包；2. 废物供给环节；3. 空气的供给环节；4. 汽化室；5. 热加工室；
6. 等离子体发生器；7. 出料口；8. 熔解物；9. 排气的混合器；10. 旋风燃烧器；
11. 气体清洗器

所得到的焦炭和灰渣就落在了热加工室的熔化池(5)中，而且这里有一个斜坡，它可以自己流下去，它的表面不断地燃烧和熔解，这是借助于等离子体发生器(6)所产生的空气等离子体的作用，而且还有熔解室(8)中出来的热气体，形成等离子体空气的流量是根据焦炭残渣的完全氧化和所形成渣中的金属成分来确定的，最后这些渣是经过排料口(7)而排出。

因为等离子体的高温和在热加工时形成的氧化气体的存在，在热加工室(5)中含有大量的氧化氮，为了有效地提取氧化氮，就必须要联结起来，在汽化室中形成的气体进行强烈搅拌。同时，让它进入热加工室，所以在联结汽化室(4)和燃烧室(10)的气路要补充地建立排气(9)的混合器。这里就可以发生由热加工室(5)所排出的气体和在汽化室形成气体的搅拌。在氧气不足的条件下(α<0.8)，进一步没有完全燃烧的产物要在燃烧室(7)中燃烧，同时还要在汽化清洗系统(11)中冷却和清洗，最后把它排到大气当中。

在等离子体设备上完成实验的研究表明，废物包落在炉膛中产生了飞灰的分离和它们在熔化炉中的燃烧，这时α变化由 0.7~0.8，一直到α>>1。在图 18-5 中列出了 NO 和 CO 在气体中的浓度和进入燃烧器的时间关系。这是在排气质量为 4kg 时的负荷条件下进行的。当排气的含量由混合器中 CO 超过 1%时就可以保证遏制 NO。但是经过 3~5min，CO 含量就急剧下降，所以在排气中就出现了大量的 NO。在周期性的供给废物包时，投料的中间时间间隔应该是小于一个废物包的汽化时间，这就保证了在排气中很低的 NO 含量。实际上实验表明，在投料 3 分钟时其质量为 4kg，就可以保证氧化氮的含量小于 200ppm(图 18-6)。

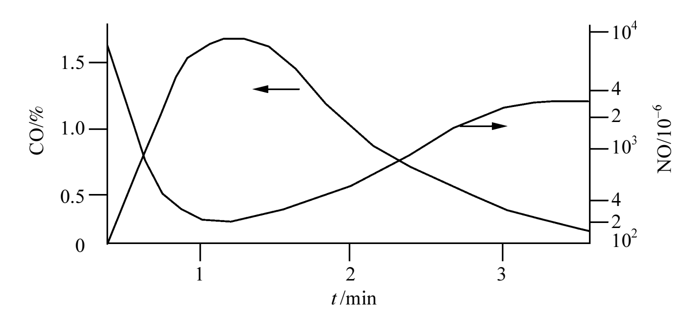


图 18-5　燃烧一个废物包时 CO 和 NO 的浓度与时间的关系

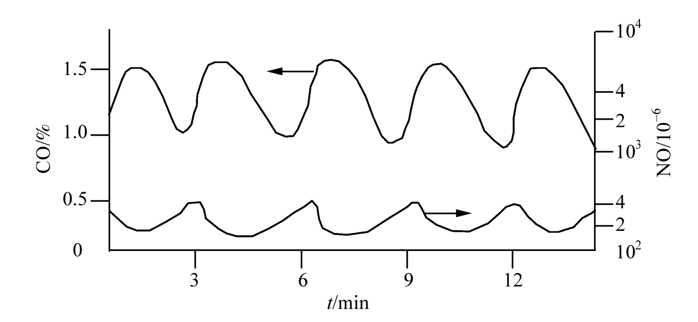


图 18-6　在非周期性供给废物包时，CO 和 NO 浓度的改变的时间关系

投料 5min 时，在一个短暂的时间内，NO 含量超过了 300×10^{-6} 的水平，这个值平均来说还是满足生态安全的要求。如果投料间隔是 7min，这是不允许的，因为它不能保证生态安全。因此为了有效地遏制 NO_x，在汽化区中应该同时有几个废料包，它们的汽化产物的产量是彼此相加的，因此我们要把排气的产物平均化，以保证它们是一个准连续的过程。

在文献[7]中，在反应器内部如果建立了还原的介质，就可以减少 NO_x 的排放，所以在熔化垃圾的灰分中要添加焦炭。在大气的情况下，在熔融池里，其结果可以包含体积浓度为 10%~15%的氧化碳，降低氧化氮到允许的浓度，就必须保证炉子里的 CO 为 10%~12%(体积分数)。与文献[7]中所得到的结果有一点不同，即它允许 CO 的浓度是 1%~1.5%，这是为了降低 NO_x 的浓度到要求的水平。这可以有如下的解释，在不完全燃烧飞灰时，随着 CO 在熔融池的体积中的增加形成了炭灰和热解碳氢化合物的产物。从整个来说，这样的介质对遏制 NO_x 的排放，比起仅仅含有 CO 的介质有效，如在文献[7]条件中。

这个设备中等离子体发生器(6)的双旋涡室，工作气体是空气，上面的是空气流，管是铜电极——阳极(即它的极性是和电源相反的)；出口的铜喷管是阴极，它是等离子体发生器工作在射流工况或者是作为稳定喷管这时等离子体发生器工

作在可动弧的工况(下面的电极)。

等离子体发生器的功率可以在 70~150kW 之间改变，开始等离子体发生器工作在射流工况，到形成熔融物(8)，随后就过渡到基本的工况——带着可动弧，在这种情况之下，等离子体发生器的寿命是由铜管式阳极的寿命来决定。在等离子体发生器中，我们也考虑过旋转前进的气动扫描在阳极上的弧支撑斑，这时阳极的腐蚀处在 $2\sim5\times10^{-11}$kg/kcal[9]，阳极的工作寿命不小于 1000h。为了维持电流的数值在 150~400A 范围，建立两个串联的电源型号(404 型)，保证了等离子体发生器投入工作(这就是等离子体切割设备的电源，它的功率到 130kW)。第一个电源是用于调节出口电压由−100V(反相器工况)～+300V，第二个 АПР-404 的三极管被改成了二极管，所以出口的电压是恒定的——300V，总工作电压是变化由 250~550V。

所建立的设备可以处理 99%的排泄物的质量，把它变成生态安全的产物，不再要求额外的处理。在实验后和检查各个环节以后，设备可以作为工业设备继续使用。

18.3　用等离子体汽化处理环氧树脂废物

以不同聚合材料混合物的形式出现的环氧树脂废物在工业发达国家差不多占固体生活废物质量的 7%~12%。处理这些废物一个有远景的方向是用得到的合成气体来生产甲烷酒精等，在这种情况下，利用低温等离子体就可以得到一种所希望品质的合成气体的工艺平台，即 H_2/CO 的比例约为 2，在混合物的总和(CO_2、C_2H_4、C_2H_2、CH_4 等等)<1%按体积。根据文献[10]完成的 C—H—O，当 C/O = 1 时，这种在 1400~3000K 范围内的系统平衡成分体系的热力学分析结果表明，整个最后的产物实际上是 CO 和 H_2，起始原料的转化程度几乎达到 100%，一个标准立方米的合成气体所需能耗为 4~5MJ。

在文献[10]中列出的实验研究里，把聚乙烯亚胺和另外的水蒸气环境中的塑料汽化，在等离子体化学设备中，在功率为 30kW 下生成 CO_2 和空气。汽化的原料是在一个圆柱形的反应器中实现的，在这里面能进行传热和传质，它们是在进入反应器中间的氧化剂等离子体射流和原料的颗粒，是分布在反应器四周的。水蒸气的获得是靠氢的等离子体射流和氧的射流相互搅拌，得到实验结果非常接近热力学分析的结果。

我们就进一步描述聚乙烯亚胺(PE)在等离子体水蒸气射流中的汽化结果的研究。这个设备可以作为工业实验的原型[11]。设备的系统图表现在图 18-7 上。设备的基本部件：原料供给系统(PE 细粒，直径 3~5mm)、反应器(排出气体的燃烧器和电蒸气的发生器是生产蒸气 150~250℃和流量为 35kg/h 的)。反应器为了得到合

成气体，它是由等离子体反应器(1)、气体通道(3)、回旋反应器(2)组成，它们是由耐热材料组成，周围包以热绝缘材料，放在一个套箱中。反应器(1)的上面装有由耐热材料和水冷盖组成的连续的热屏，在它们之间还放着热绝缘层。经过它们到反应热里面等离子体发生器(4)、(5)的喷管的两个射流，这是经过电极环节的喷管射到反应室(6)去，而且也把原料送到反应器中。

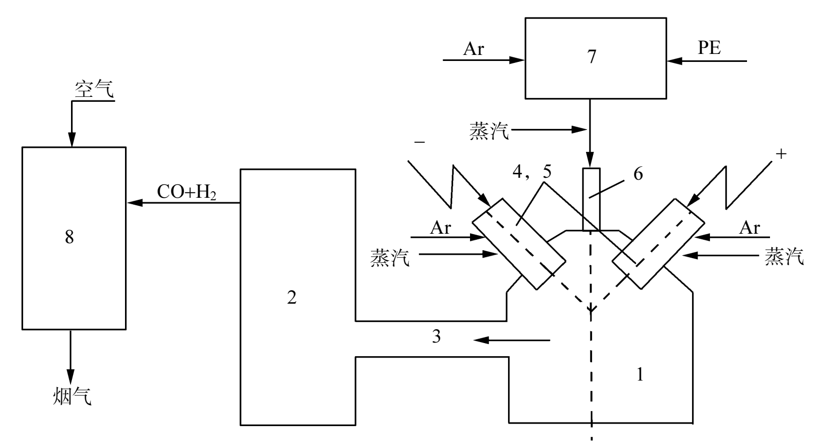


图 18-7　为等离子体汽化细粒的设备系统图

1. 等离子体反应器；2. 回旋反应器；3. 气路；4，5. 双射流的等离子体发生器；6. 原料供给环节；7. 原料准备系统；8. 燃烧器

双射流的 V 形等离子体发生器是在空气中启动，然后转向蒸气，这就完成了反应器的加热，在把反应器的温度加热到不小于 1200℃时才开始投入 PE。PE 和蒸气的比例是根据 $C_2H_4+2H_2O \longrightarrow 2CO+4H_2$ 来确定的。在水蒸气和 PE 微粒形成的两股射流流向等离子体反应器的底部，在那里形成了熔液浴，发生给进原料的熔化、分解和汽化。汽化的产品在等离子体发生器的周边运动，走向气道(3)，并且按照切线的方向进入回旋反应器，这样就可以把所有反应物在旋涡气流中有效地搅拌，因此就能把进入等离子体反应器的碳氢化合物完全汽化：PE 14.7kg/h；蒸汽(在 V 形等离子体发生器和进入 PE 的喷管)17~23kg/h，这就保证了 C/O＝0.9~1.2；Ar(在 V 形等离子体发生器和为了给 PE 通风系统的)为 $3.5m^3/h$。反应器墙壁的温度和旋涡反应器出口的气体温度是用白金-白金热电偶测量。混合气体的分析是用色谱仪测量。

V 形的等离子体发生器具有钨阴极、铜阳极，两个都是碟形，工作在 Ar 环境，电极环节的圆柱喷嘴提给空气或蒸气。在等离子体反应器的气体体积中弧的部分燃烧，V 形等离子体发生器的工作是靠电源，它们是两个串联的 АПР-404。典型的 АПР-404 控制系统是被专门的改变了的系统代替，它们是无定电流调节器，这

电流是和强电流回路连接的，电流的外部特性和电流轴心相差 90°相角。第一个АПР-404 出口电压为−100V(反相工况)~+300V，第二个 АПР-404 把三极管变成二极管以后，出口电压维持在−320V。总和的出口电压由 200V 变换到 600V，这相当于准确地维持给定电流从 100A 到 400A。

V 形等离子体发生器在空气和蒸汽中的伏安特性表示在图 18-8。它对空气的功率变化可以由 50~100kW，对蒸汽可以有 100~180kW(如果给 PE 的话)。V 形等离子体发生器在空气和蒸汽中都很稳定地工作，电流的范围为图 18-8 所表明的范围。在给 PE 时，电弧的电压平均值有一点增加，然后就很明显地增加了电压的脉动幅度，这就导致了电流在小于 200A 范围时的脱弧。为了保证 V 形等离子体发生器稳定地工作，需要在大弧电流的方向开始转移，这就产生了弧燃烧的不稳定性，看来给 PE，部分的弧是在反应器中燃烧，而且在气体混合物中带有高 H_2 的含量。

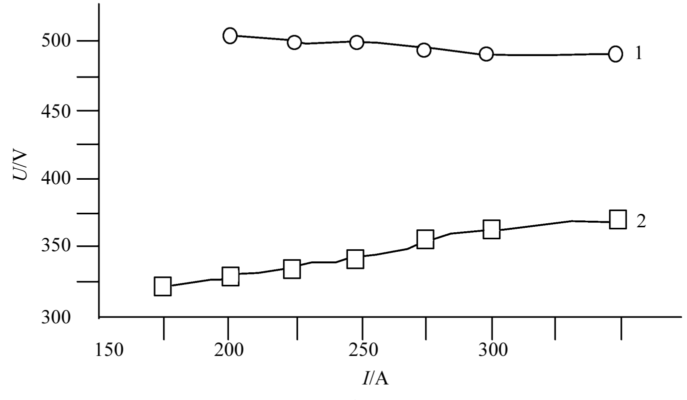
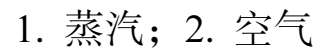


图 18-8 V 形等离子体发生器的伏安特性



1. 蒸汽；2. 空气

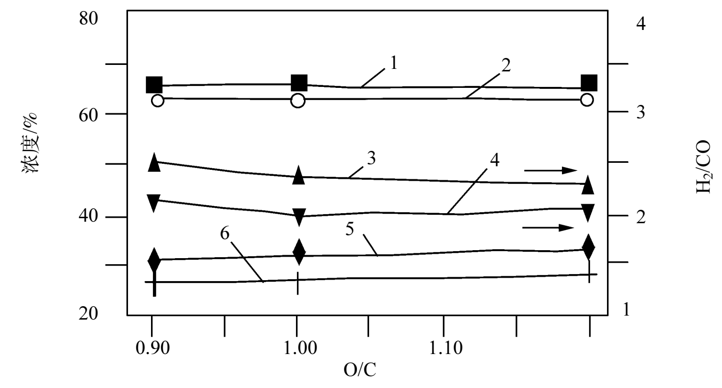


图 18-9 蒸汽等离子体汽化过程的计算和实验参数与 O/C 比例的关系，温度 T=1200℃

1. H_2；2. H_2(计算值)；3. H_2/CO；4. H_2/CO(计算值)；5. CO(计算值)；6. CO

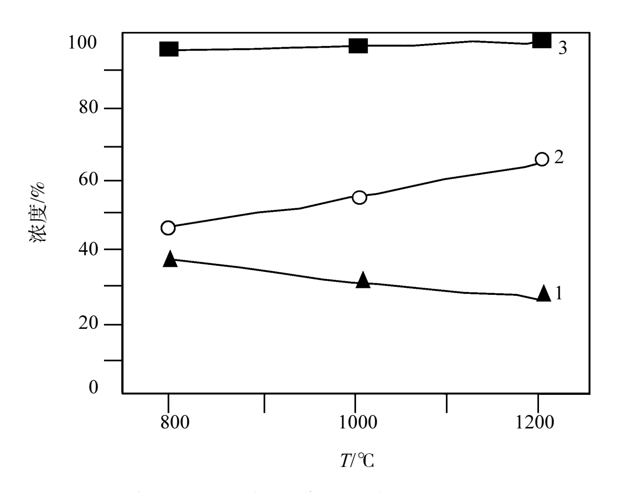


图 18-10　PE 汽化产物的浓度与在旋涡反应器出口的温度的关系(O/C = 1)

1. CO；2. H_2；3. 二者之和

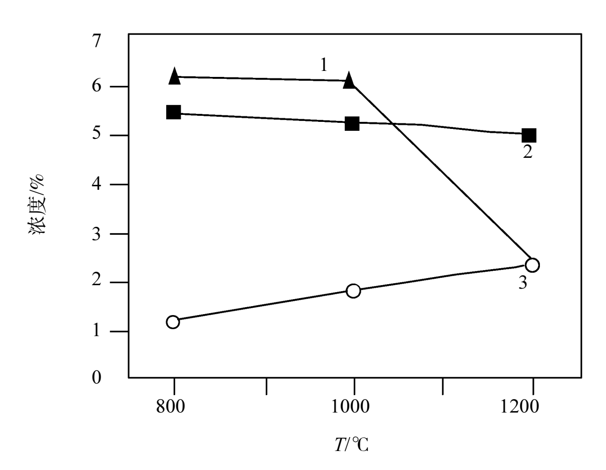


图 18-11　Ar、CH_4 的浓度及 H_2/CO 之比和旋涡反应器出口的温度的关系(O/C = 1)

1. CH_4；2. Ar；3. H_2/CO

图 18-9~图 18-11 给出了 H_2、CO、CH_4、Ar 的计算值和测量值，H_2/CO 之比对不同的 C/O 之值以及旋涡反应器出口的温度。由图知，H_2 的测量浓度和计算浓度实际上是一致的。同时，测量的浓度 CO 很明显地比计算值要小，H_2/CO 的测量值在 T>1000℃时总是大于计算值。CO 和 H_2/CO 这样的特性很显然是和 PE 汽化过程中所形成的以炭灰形式出现的固体碳相联系。根据测量值完成的 H_2、CO、CH_4 和 H_2/CO 在 T=1200℃和 C/O = 1 时 PE 的碳变成炭灰估计有 5.5%。炭灰的汽化很可能没有发生，因为 $C+H_2O \rightarrow CO+H_2$ 这种反应的时间不够。在改变 C/O 在

0.9~1.2 范围里，形成炭灰的图像不管是数量还是质量上其本质都没有改变。

由碳氢化合物在显著数量的测量，可知只有CH_4(图 18-11)，它的浓度在 T>1200℃时急剧下降为 2.2%，而 T≈1300℃，CH_4 的浓度不越过 1%。

在反应器中的能量损失大约 20%。在得到合成气体的能耗是 5.5~6 MJ/sm^3，这就意味着要比文献[10]中的数值要高一些。如果进行反应器和等离子体发生器的过程进行优化，能耗还会降低。

从整体说来，得到的合成气体接近理想状态，这是从得到甲烷等的观点来说。在反应器出口的温度不应该低于 1300℃。

结 论

接近工业实验设置上的研究表明，应用等离子体设置能够进行生活和工业废物无害化处理，按照生态指标，这是严格满足卫生标准的。

第 19 章　在燃烧煤粉的汽化过程中利用等离子体动力工艺改善生态及经济指标

引　　言

为有效地改善固体燃料煤粉的汽化和纯净燃烧过程中的生态指标，全世界给予了很大的关注。煤是 20 世纪能源的主要来源，现在燃烧煤粉的热电站生产的电能占 50%，同时，煤在热电站的燃料份额中还在增加。例如，美国 1998 年燃烧煤粉的热电站共烧了 854Mt 煤。煤粉热电站生产的电能占美国生产的电能超过 57%[1]，在俄罗斯，烧煤电站生产的电能份额大概是 30%，在哈萨克斯坦是 85%。考虑到今天能源消耗的水平，全世界的石油和天然气资源大概够 40~60 年之用，而固体燃料够 300~400 年；在俄罗斯，石油和天然气大概够 50~60 年，而煤炭的消耗够 500~600 年；在哈萨克斯坦，石油和天然气够 35~40 年，而煤够 3000 年！为了生产能源，煤的消耗在全球每年增加接近 2%，煤的价格和石油、天然气的价格相比还是比较稳定的[2]。

此外，各地的煤的品质都在降低，这就导致了它的燃烧对周围环境的污染，为了解决这个问题，必须设计燃烧和汽化低质煤的新工艺。

为了提高燃煤的有效性，已经建立了新的等离子体-燃煤体系，这是实现等离子体动力工艺的基本要素。

这里面装备了电弧发生器的煤粉燃烧器和对热电站的综合等离子体汽化器，等离子体燃料体系保证了煤粉锅炉的无重油点火，稳定了燃烧的火炬，同时降低了燃料的消耗和二氧化氮的形成。

等离子体动力工艺的第一步是等离子体热化学准备煤的燃烧，它是用电弧等离子体加热空气-燃料的混合物，达到分离“悬浮”煤粉的温度和煤渣部分汽化的温度的效果。因为这种工艺不取决于煤的品质，由空气-煤混合物就可以得到高反应性的两成分的燃料(燃料的气和焦的残渣)，所以当这种燃料送进炉膛，随着二次空气的搅拌，它就燃烧了，而且是稳定的燃烧，不需要补充燃料(重油或者天然气，而传统上是用重油或天然气来点燃锅炉和稳定低质燃煤的火炬。)

等离子体燃煤体系曾经装备了 26 个动力锅炉，其生产率为 75~670t/h。而且装备了不同类型的粉末燃烧气(直流式，马弗管式，涡旋管式燃烧器)。在实验等离子体燃

煤体系时，燃烧过所有种类的煤(褐煤、石煤、无烟煤和它们的混合物)，它们的悬浮物含量为 4%~50%，灰含量为 15%~48%，燃烧热质在 1600~ 6000kcal/kg 的范围。

等离子体的无重油点燃锅炉工艺和火炬稳定燃烧工艺，和传统的工艺相比具有下面一些优点：

(1) 减少热电站对重油和天然气的消耗；

(2) 等离子体燃料体系的动力体系电功率有效性增加了 3~4 倍，因为等离子体发生器的电功率(取决于煤和燃烧气的类型)仅仅是煤粉燃烧热功率的 0.5%~2%；

(3) 用煤代替了原先作为稳定剂的燃料(重油或者是天然气)，使氧化氮减少了 40%~50%，因为在贫氧点火与燃烧的区域，燃料中的氮转换成分子的化合物；而氧化硫减少了 30%~40%(如果用煤代替高硫的重油)，五氧化钒则根本不存在；

(4) 同样二氧化碳的排放降低 1%~2%，这是由于在燃煤锅炉中提高了燃烧过程的有效性，在辅助火炬的工况下煤耗减少了 40%~50%；

(5) 热电站的动力设备点火时可以无需蒸气；

(6) 可以利用广泛灰度的动力煤：褐煤，燃料用的矿页岩，泥煤，生物物质和它们的混合物，同时还能保持动力设备的技术的、经济的、生态的指标。

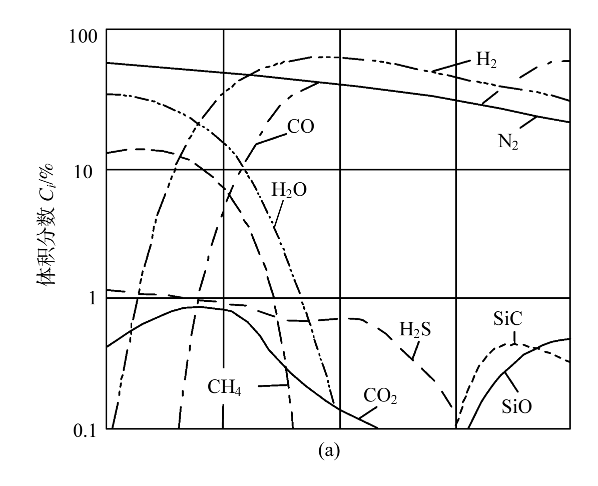
设计等离子体燃煤体系是第二步，它利用煤的汽化，从低质燃料煤得到高发热量和生态干净的合成气体($CO+H_2$)。为了热电站中的燃烧，曾经研究过煤的等离子体汽化和煤的蒸气化这样一种实验的综合汽化器(煤的消耗 3200kg/h)。

所得到的结果完善了设计等离子体-煤系统的基本原则，而且为下一步的工业应用打下了基础。

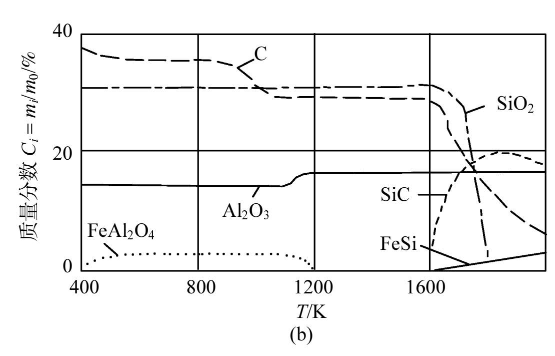
实验研究等离子体加工煤是在综合的反应器中进行，其等离子体发生器是交流的，功率为 100kW。研究表明，低质煤的等离子体汽化是在 2500~3100K 的温度范围，而且还原煤的矿物质氧化物达到了稳定指标过程的数值(煤的汽化达到 95%，硫的气相达到 95%，合成气体的浓度达到 85%)，曾经在一定条件下，煤的矿物质氧化物还原的程度达到了 47%。

19.1 等离子体动力工艺的基本原则和利用它改善燃料的性能

等离子体燃烧煤基本上是热化学准备燃料的燃烧，其结果在于形成了两种成分高反应性能的燃料，图 19-1 表明了它们的成分[3]。



(a)



(b)

图 19-1　两种成分高反应性能燃料

(a) 气相成分；(b) 凝结相成分

m_i, 第 i 种成分的质量；m_0, 空气-燃料混合物的质量

很明显，燃料成分的浓度($CO+H_2+CH_4$)随着温度的提高达到气相的 50%~70%(T = 900~1200K)，这就促进了它在空气或者根本是一种气动混合物状态的高强度自燃。随着温度的增加，氧化物(CO_2+H_2O)的浓度降低到 1%，这个少于燃料-空气混合物中大的部分被电弧等离子体加热到完全悬浮的状态，其中有部分的焦炭残渣汽化。由于这个结果比较少，一部分的燃料-空气混合物经过了电弧放电的区域(不取决于起始原料的质量)就得到了高反应性能的两种成分的燃料，它们就可以点燃燃料-空气混合物，而且可以和它们一起搅拌，稳定了火炬燃烧的过程。在这个原则基础上，有三种等离子体动力工艺过程：无重油的点火煤粉锅炉、煤灰的辅助火炬和稳定液体排渣炉的炉渣产额[4]。

综合的等离子体空气-蒸汽煤的汽化基本由下面几个部分组成：第一，燃料的少部分 2%~3%利用等离子体活化燃烧；第二，利用外部的燃料源(等离子体发生

器)；第三，利用逐级的燃烧剩余煤的空气混合物部分。燃烧燃料-空气混合物的热效应是作为吸热效应的补偿，用于煤的主要部分的蒸汽汽化。同时，在等离子体综合汽化器中，后者是整个燃料的 70%~80%。

等离子体-蒸汽汽化的本质在于，主要是借助于电弧等离子体发生器，把煤的有机质量转变成为高发热量的合成气体($CO+H_2$)，而且不存在氧化硫、氧化氮。在这个情况下，煤蒸汽汽化反应的吸热效应

$$H_2O+C=\!=\!=CO+H_2\,Q,\qquad Q=131500\text{kJ/mol} \tag{19-1}$$

完全可以用电弧等离子体点燃的燃料的化学能补偿。

在等离子体发生器中，综合加工煤时，蒸汽-煤的混合物被等离子体加热到完全汽化的程度，同时发生了煤的有机物质转变成($CO+H_2$)的合成气，同时，根据下列的反应式把煤的矿物质中的氧化物还原：

$$M_nO_m+mC=\!=\!=nM+mCO \tag{19-2}$$

$$M_nO_m+2mC=\!=\!=M_nC_m+mCO \tag{19-3}$$

式中，M 是煤的矿物质中的金属或者非金属；n 和 m 是化学计量常数。在(19-2)和(19-3)反应式中的结果，除了燃料气体(CO)，还在加工煤的凝结产物中形成了一些有用的成分(工业硅、碳化硅、氟化硅)[5]。

综合所研究的工艺，可以设计一种新的等离子体动力工艺，用于提高燃料的利用和降低有害灰渣的气体排放[6]。

图 19-2 显示了等离子体发生器和煤灰燃烧器的设备系统，等离子体发生器——等离子体燃料系统的主要部件，由铜水冷电极(阴极和阳极)组成，形成等离子体的气体是空气，它们通过等离子体电极吹进去，等离子体发生器的功率范围为 100~350kW。等离子体发生器具有下述的尺寸特性：高度 0.4~0.5m，直径 0.2~0.25m，质量 25~30kg。

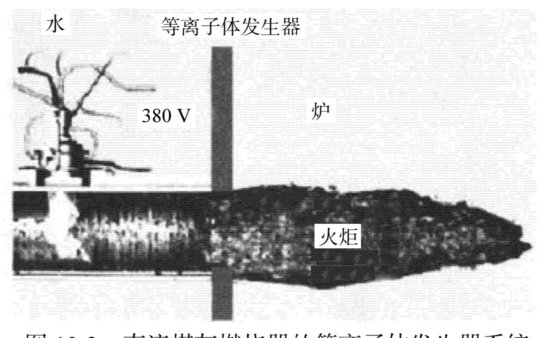


图 19-2　直流煤灰燃烧器的等离子体发生器系统

图 19-3 表明空气-燃料混合物和电弧等离子体在等离子体燃料体系中的相互作用特点(带等离子体发生器的管式马弗炉燃烧器)。煤粒子的起始尺寸在 50~100μm，它在等离子体中经受热冲击，其结果就分成了尺寸为 5~10 μm 的碎片，形成很强烈的分离悬浮物(CO，CO_2，H_2，N_2，CH_4，C_6H_6 等)，它们以 3~6 倍的速度加快了燃料中的氧化过程。等离子体工艺在工业实验设备上是经受了考验的，而且是对所有类型的动力煤(油页岩、褐煤、石煤、无烟煤)都实验过，它们的特性在表 19-1 中给了出来。对所有类型的固体燃料——油页岩到无烟煤，包括褐煤和高硫的无烟煤，悬浮物的产额 4%~50%，含硫量 15%~80%，热值 1600~6200kcal/kg。

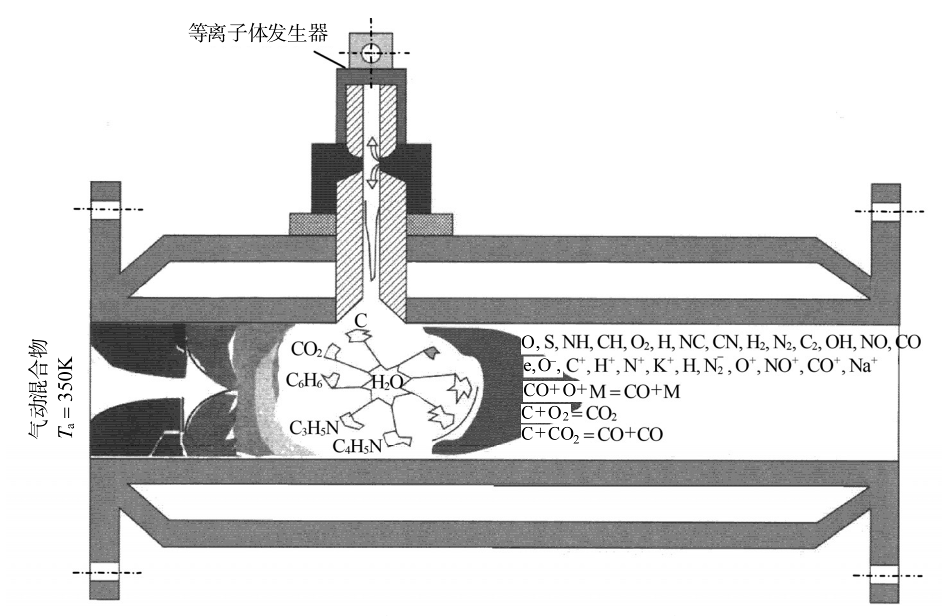


图 19-3　在燃烧煤的等离子体燃料系统中，电弧等离子体和气动混合物的相互作用特点(带等离子体发生器的燃料热化学准备室)

表 19-1　煤的热技术特性

类型	W^p/%	A^c/%	$V^Г$/%	Q_H^P /(kcal/kg)
褐煤	25~35	15~20	35~50	3000~3800
油页岩	40~50	75~80	48~50	1600~2000
石煤	5~12	20~45	15~40	4000~5000
无烟煤	5~8	25~35	4~10	4300~6200
煤的混合物	10.4	48.5	38.2	3150

注：W^p，工作物质所含的湿度；A^c，干燥物质所含的硫；$V^Г$，干燥物质悬浮物的产额；Q_H^P，工作物质最低热值

19.2　煤粉热电站所用等离子体燃料系统的实际方案

从 1994 年起，等离子体燃料系统成功地在俄罗斯、哈萨克斯坦、朝鲜、乌克兰、斯洛伐克、蒙古和中国等的 15 个热电站，26 个煤粉锅炉上应用，其生产率是 75~670t/h，这些锅炉装备了各种煤粉准备系统(直接吹送煤粉和带煤粉槽的系统)。一共建立和实验了 70 个等离子体燃料系统，其中的一些最近工作的结果将在下面列出。

图 19-4 显示了一个在古新湖第 3 号电站的动力锅炉上的燃烧室分配系统，其功率为 200MW。这个等离子体燃烧系统装了 4 个燃烧喷嘴，在这个锅炉上用高浓度的煤粉给进燃烧喷嘴。为了提高煤粉进入到热化学准备燃料室(图 19-3)的稳定性，在它的设备进口安置了空气引射器，而且放置了几个等离子体煤粉燃烧喷嘴系统[①]。

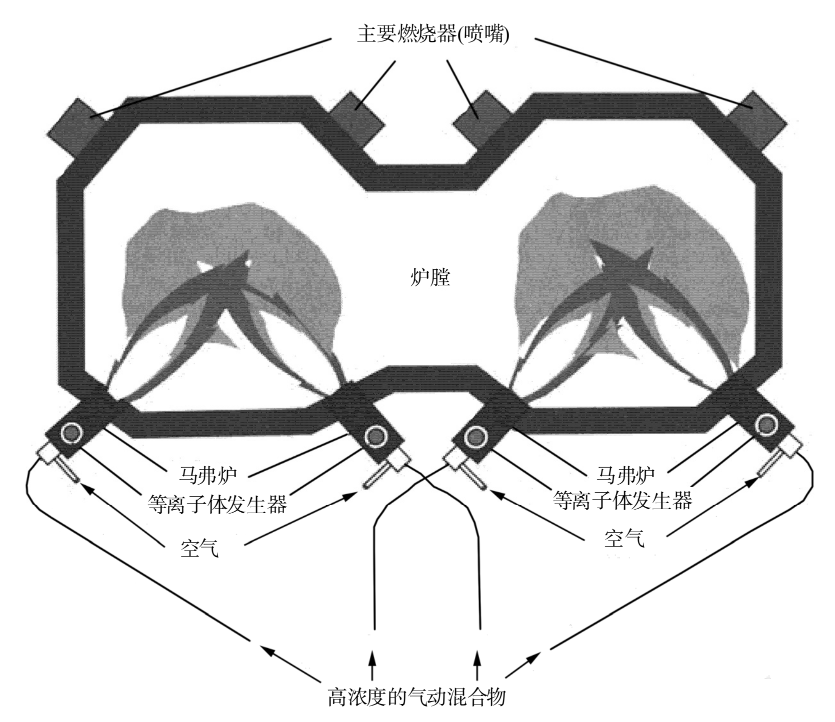


图 19-4　在第 3 号电站 640 型锅炉上安置的带等离子体发生器的马弗炉

高浓度的气动混合物直接进入热化学燃烧准备室，在那里和等离子体射流相

① 柯(А.В.Яковенко)参加山东热电站 2 号机组实验。

互作用[7]。考虑到在气动混合物中引射空气的煤浓度估计是 10kg/kg。在这个条件下可以观察到，在燃烧的火炬前面快速通过其他的未燃烧煤的射流，从喷管的出口到炉膛是添加了合博尔特的褐煤。

在另外一个方案里，在气动混合物到燃烧室之前增添了空气(图 19-4)。其结果是，煤的浓度在气动混合物中达到了一定浓度(大约是 0.5kg/kg)，它就可以在燃烧准备室中和等离子体相互作用。燃烧准备室的结构可以有两种方案选择：第一个方案是由耐热钢做成的管同轴放在 20 号钢里，它们之间的环形间隙充满耐热水泥；第二个方案是燃烧准备室的工作管道，选的是环，它是由耐热陶瓷制造的，这个耐热陶瓷基本上是由氧化铝添加一些矾土水泥制造的。燃烧准备室的第二个方案有一些优点，锅炉的点燃借助于四个等离子体发生器 ЭДП-212 来实现的，每个的功率是 100kW。

锅炉的等离子体无油点火，其蒸汽的产量为 200t/h，甚至更高，通常它是借助两个或者更多的等离子体-煤喷嘴[8]。但是在有些情况下，喷嘴和煤粉系统的参数允许在开始阶段点燃，仅仅只有一个喷嘴，但是等离子体点火器完全可以在这种条件下顺利地实现。

锅炉 БКЗ-640 是在国家第二号电站(图 19-5)，蒸汽产量为 640t/h，具有可以直接吹煤粉的煤粉准备系统，锅炉的炉膛是半开放式的，带着两个垂直的八个边的半开放炉膛。在锅炉里有五个带着磨碎机的煤灰准备系统，同时它们之间的每一个装置上有三个直流喷嘴，一个靠一个安放，四个喷嘴放在边上直接地靠到半开放炉膛的墙上，而且一个一个的半炉膛都是在锅炉的一边。为了点燃具有十五个重油的喷嘴，重油的平均流量为 80~100t。

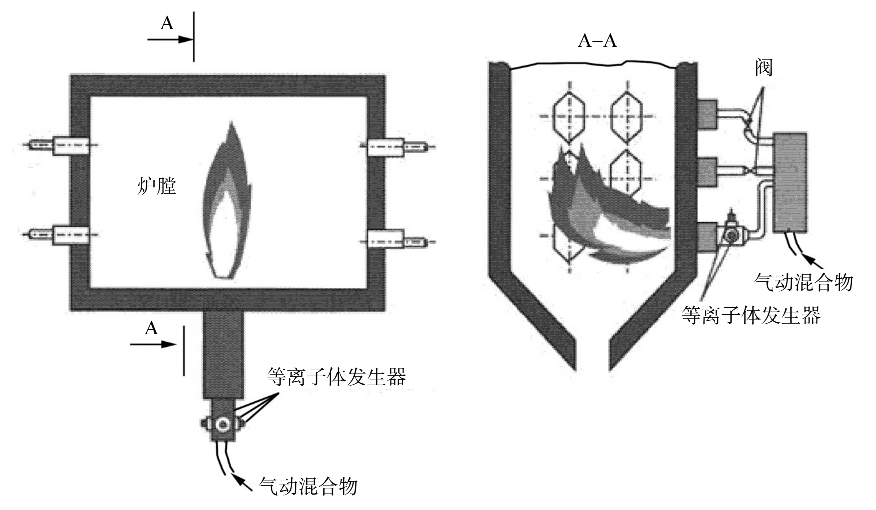


图 19-5　在国家第二号电站的 БКЗ-640 锅炉放置喷嘴和等离子体发生器的系统布置

无重油的锅炉点燃系统放在喷嘴的下层，或是安放在锅炉的底部，煤粉管和喷嘴是对着燃烧准备室，在这个室的进口放了三个等离子体发生器 ЭДП-212，以至于等离子体发生器的轴是燃烧准备室的半径方向，而且是处在垂直于轴的一个平面上。气动混合物流经热化学燃烧准备室(马弗式)，被分成了两个流动部分，经过倒流通道，进入到锅炉半开式炉的两边。进一步证明了锅炉等离子体点燃实验的结果是和修理后锅炉辅助设备的参数改变相联系的。

在投入了三个等离子体发生器，其总功率为 150kW，还有磨碎机，把烘干的介质加热到 70°C 后再投入到原料煤 t/h 给煤装置，煤的消耗量是在 8~9t/h 的范围内。在点燃喷嘴的管道到炉膛的出口有两个燃烧的火炬，带有不明显的燃烧气动混合物的射流，在炉子中燃烧的火炬是稳定的，它的温度是用高温计测量的，大概为 1030°C，在投入原料供给器中每 20min 就要取悬浮的灰和炉渣的 1 号样品(表 19-2)。

表 19-2　分析样的携带物和计算结果的消耗

取样号	取样时间/h	$C^{气}_{硫}$	$C^{气}_{灰渣}$	$q_{4硫}$	$q_{4灰渣}$	q_4^*
1	11^{30}	29.6	67.1	7	8.4	9.67
2	13^{30}	32.8	21.4	8	1.1	9.06
3	16^{10}	17.4	38.1	3.5	2.5	4.38

* 在携带份额取 95%时所计算的消耗 q_4。

从开始点火后一个小时，原料煤给煤装置的生产率是增加的，同时在锅炉中的压力为 1.6MPa，气体在折转时的温度为 250℃，经过原料煤给煤装置两个小时的工作，就启动第二层的中心喷嘴，同时煤的流量可以增加到 14t/h。第一个喷嘴工作的开始阶段，炉膛的温度有一点降低，大概是 950°C，1 号的取样经过启动第二个喷嘴 15min 以后就可以取悬浮的灰和炉渣的样品 2 号。等离子体点火的最关键时期——把锅炉的热参数尽可能地把煤灰系统投入工作，他们的喷嘴还没有装备等离子体发生器，在这种情况下，进一步提高锅炉参数的速度取决于涡轮机的准备程度，经过十分钟以后再把第二台磨碎机启动工作，这个时候就取 3 号的硫和灰渣的样品。

下面我们来分析原料煤的结果，分析煤灰和炉渣的样品，考虑到他们消耗时所采用的基础数据(表 19-2)，分析是由于给出底部燃烧气原料煤的煤粉：$W^{p} = 19.9\%$，$A^{c} = 14.7\%$，$V^{\Gamma} = 48.2\%$，$Q_H^P = 4773\text{kcal/kg}$。

由以上的叙述可以得知，在开始过程阶段的取样进行时，在增加了煤的流量以后，燃料的消耗最大，同时 q_4 的数值可以认为是合适的。在标准的工况，锅炉

的负载为 0.7~0.8h，q_4 的数值为 3.5%~4%。

图 19-6 表明了乌兰巴托 4 号热电站，锅炉 БКЗ-420 安排的喷嘴系统。

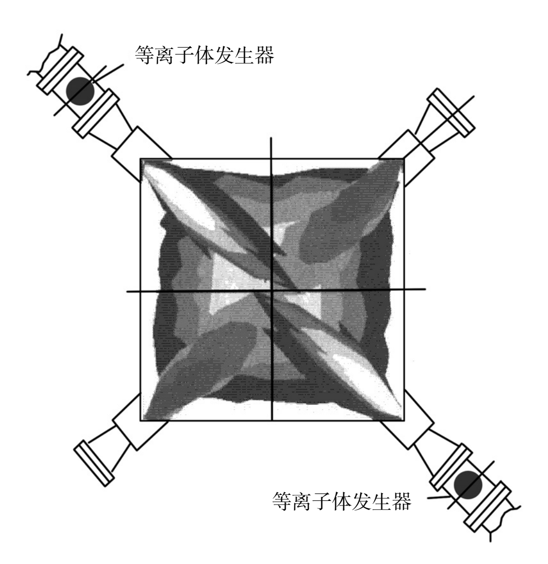


图 19-6　在锅炉生产率为 420t/h，在乌兰巴托 4 号热电站装备了等离子体—燃料系统，气动混合物点燃系统

两个锅炉装备了等离子体发生器 ЭДП-212，所有的电站的八个锅炉都有等离子体煤的喷嘴是为了无油点火，电站是用褐煤。应该指出的是，根据蒙古专家的意见，利用了这些等离子体系统使火炬的(辅助)燃烧很稳定。

相似的在图 19-6 中，同样是在中国山东发电厂，锅炉 F-220/100-W 也安装了喷嘴，锅炉的生产力是 200t/h，它装了四个喷嘴，每个喷嘴有两个气动混合物的喷管供给炉膛，在锅炉里装有两个煤粉准备系统带着球磨粉碎机和煤粉储罐，球磨机的磨碎细度是用一数值，即筛网剩余物 $R_{90}=6\%\sim8\%$来表征。对于点火用的四个喷雾器生产率为 0.8t/h，原来点火是利用柴油需要点 4 个小时，在点火的第二个阶段是靠给煤灰装置在不大的流量很均匀的逐渐增加煤灰，降低柴油消耗，在锅炉中燃烧的是石煤。

在实验阶段，技术数据如下：$Q_H^P=18$MJ/kg，$A^p=38\%$，$V^\Gamma=7.8\%$，$W^p=9\%$。在建立等离子体系统时，等离子体系统就免除了重油点火，下面喷嘴的喷管没有任何的改变，在工作通道的几何形状方面，装备了等离子体发生器，即等离子体发生器 ЭДП-218，功率为 200kW，它是由西伯利亚分院热物理研究所设计的。在等离子体点火的过程中，进入燃烧准备室(马弗炉)煤的流量为 2.3~3.75t/h，在马弗炉的出口到炉膛中可以观察到火炉的温度为 1100~1200K，点火一直延长到 11h，因此无油点火没有成功。基本的原因——燃烧准备室的几何形状不理想，

主要是电站不同意对喷嘴进行不大的改变。后来在中国的实验设备上，用同样的煤显示了等离子体-煤的喷嘴是高效的，它保证了高温的火炬，而且煤得到完全的燃烧[7]。

表 19-3 列出了在中国、俄罗斯、斯洛伐克热电站中燃烧的低质煤的等离子体-煤喷嘴的基本指标。火炬的温度在 1150~1400℃范围，火炬长度有 2.5~6m。等离子体燃烧准备室重要的结果是改善了锅炉工作的生态指标。图 19-7 列出了重要的实验结果，它们降低 NO_x 排放指标和降低用等离子体燃烧煤时燃料的消耗。在等离子体发生器工作时(等离子体稳定火炬的工况)，NO_x 排放降低到 1/2，燃料的消耗降低到 1/4。提高燃料活性能力及保证降低消耗的原因是煤粒子在和电弧等离子体相互作用时，产生了热爆炸。

表 19-3　等离子体-煤喷嘴，为燃烧低质煤的基本指标

指标	实验台架，在 ОЦ ПЭТ(俄罗斯)	切尔柏茨卡热电站(俄罗斯)	山东热电站(中国)	斯洛伐克热电站
等离子体发生器的功率/kW 喷嘴的类型	320 旋涡式	150 直流式	320 旋涡空气冷却壁	260 带着砌炉衬壁的旋涡式
首次空气的流量/(m^3/h)	1800	2500	2100	3500
煤的最大流量/(t/h)	3	3	4	4.7
煤的热值/(MJ/kg)	25	23	19.3	25.5
悬浮物/%	4	15	8.2	7.5
含硫/%	19	27	30.5	18.7
煤粉的细度 R_{90}/%	48	15~20	10	8
火焰的温度/℃	1200	1150	1170	1400
火焰的长度/m	2.5	6	4	4

在图 19-8 中表明了相对等离子体发生器能耗和煤的悬浮物的产额的实验关系，其得到的结果是来自不同的热电站。在上述利用等离子体工艺过程的等离子体发生器都很顺利的工作，作为等离子体燃煤的基本要求可以列举以下几点：等离子体发生器在远离锅炉车间的清洁条件下，具有很高的可靠性；应该保证等离子体-煤喷嘴的可靠运行以及等离子体射流和气动混合物有效相互作用；等离子体电极具有很长的寿命(几百小时)，而且不需要放在气瓶中的保护气体；具有可以接受的重量指标，高的热效率，而且在运行中很方便。两放电室系统的等离子体发生器，带着铜电极，用空气作等离子体气体，可以最大限度地满足

这些条件。

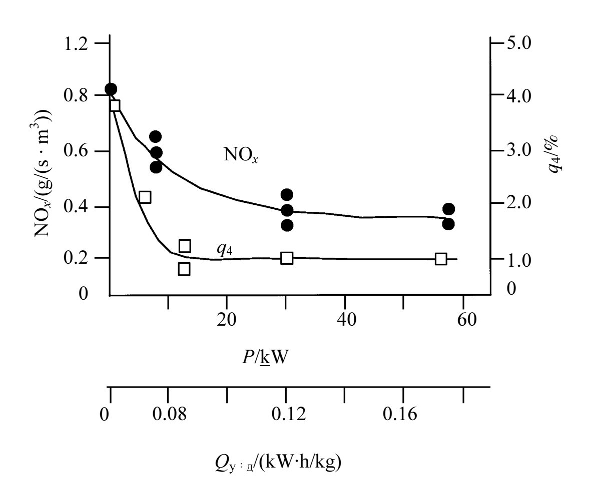


图 19-7　等离子体发生器的功率(P)和比能耗($Q_{у:Д}$)对降低产生 NO_x 和燃料的消耗(q_4)在等离子体燃烧煤粉火炬时的影响

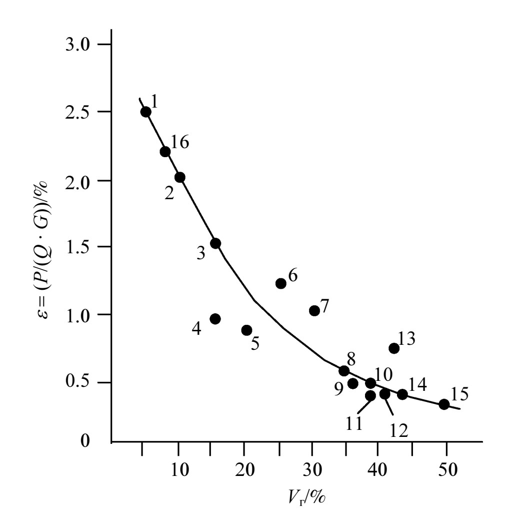


图 19-8　等离子体发生器的相对功率对不同电站的煤燃烧的悬浮物的产额的实验关系

1. 朝鲜；2,12. 乌克兰；3. 中国；4,5,8~11,15. 俄罗斯；6. 哈萨克斯坦；7. 美国；13. 蒙古；14. 吉尔吉斯斯坦；15. 爱沙尼亚；16. 斯洛伐克；P. 等离子体发生器的电功率；Q. 煤燃烧的热值；G. 带等离子体发生器在马弗炉中煤的流量

在古新湖电站，等离子体系统点燃锅炉的工业已经进行了很多年，它有四

个等离子体发生器 ЭДП-212(图 19-2)[8]。等离子体发生器的冷却水用的是没有补充清洗的工业水，压缩空气是由公共网络中供给的，弧的工作电流是200~250A，在点燃过程中经过了十个小时还要多一些，维持等离子体发生器的电工参数以及水和气的参数都是靠手调。在这样的条件下，没有轴向自动扫描的弧近阴极斑，铜阴极的工作寿命达到 200h，在个别情况下接近 300h，在维持已知的运行条件下，这些数字可以认为是正常的。根据加工的质量，铜阳极的寿命超过阴极的 2~3 倍。不止一次地测量了阴极在“正常”条件下的腐蚀(没有给放电室水和其他的东西)，在实验室的条件下不超过 2×10^{-9}kg/kcal，而阳极的腐蚀多一些，电压降在等离子体发生器供电回路的限流电阻上，为100~150V。如果等离子体发生器在试车时使用，那么在标准的工况下工作产生分流弧的功率还要提高 30%~40%，其途径是增加气体的流量，在这种情况下可以改善电极的工作条件。

在燃烧低质煤时，为了提高电极的寿命，我们设计了双弧式的等离子体发生器系统 ЭДП-218，它是带铜电极——圆柱形阴极和圆锥式的阳极。等离子体发生器能工作的电流为 500A，在这个电流下对带有气动轴向扫描电极的阴极弧段进行了寿命实验，在工作 16h 以后，就进入阴极的带有气动扫描弧斑的“老化”时期——等离子体发生器补充工作 29h，在这 29h 中考虑电极的腐蚀，计算为1.2×10^{-9}kg/kcal，这是对阴极，而对阳极来说为 3×10^{-9}kg/kcal。中国的山东热电站为了燃烧无烟煤 $V^{\Gamma}\approx 8\%$。等离子体发生器 ЭДП-218(数量为 8 个)，为了改进等离子体和气动混合物的相互作用对阳极的损伤腐蚀，在这些等离子体发生器中都采取了措施。但是在这样的系统中，大大地增加了允许排放物的质量，但是其结果就是阳极的寿命高于阴极的寿命。在今后的工作中，为了降低阳极的腐蚀，在ЭДП-218 中，曾经考虑过采用阳极弧段的电磁线圈。

为了改进带热化学准备室的设备，在等离子体发生器 ЭДП-218 中把圆柱的阳极换成圆柱锥的阳极，它们是带有逐级扩散管道——ЭДП-218M2 的方案。正如大家所知的，这样系统的伏安特性具有上升段，可以提高它们工作的稳定性，这个等离子体发生器还具有另外一些工艺性的优越性，但是，它的重量指标多一些，所以最好是利用它作为在辅助火焰的工况。

降低工作在空气介质中的铜电极腐蚀的有效方法是引进保护气体——碳氢(丙醇)[9]，因此必须要在锅炉工作过程中安置气瓶，这就降低了这种方法的优点。在等离子体无油点燃锅炉(辅助火焰室)，在等离子体放电室中引进一种添加剂，这个建议是利用煤灰含有碳和氢的有机部分。此外，煤的矿物部分也有混合物，它们在磁流体发电中应用过的：就是在放电管道中引入了容易电离的碱金属的粉末或者是他们的盐，这个时候电场强度降低了，但弧和电极的接触区就不太好控

制，同时降低了电极的腐蚀。正如文献[10]的实验结果，在等离子体发生器中引入一定数量的煤灰而且形成等离子体气体的又是空气，因此它可以降低铜阴极的腐蚀，实际上可以降低到 1/10。

广泛利用煤灰是为了提高等离子体发生器电极寿命，但有一定的困难，因为在指定区域中引进固体添加剂难以做到定量分配。考虑到上述情况，为了达到这个目标看来最有前景的是采用热化学准备的气相燃料。这个时候为了建立所计算的工况，在热化学准备室中，等离子体发生器(ЭДП-212 类型的)仅仅在供给空气的条件下工作。当热化学准备室达到了稳定的热工况时，这个时候在出口的气相将达到 30%~40%，甚至更多的燃料($CO+H_2+CH_4$)，而 O_2 的含量等于零，由热化学准备室进入等离子体发生器的气体将起着保护气体的作用，为了控制等离子体发生器设备的简单过程，我们可以选择由热化学准备室出来的气体和它同时启动。

从工业实验条件下发电厂锅炉的等离子体设备多年的运行经验出发，要指出如下注意事项：由公共管道出来的工业水照例是含有许多混合物，一般不适合于等离子体发生器的冷却，一定要加以清洗；在压缩空气管道的出口，在给等离子体发生器供给之前必须要有油水分离器，在水供应特别是等离子体发生器的空气供应当中，要注意在广泛范围内观察压力波动，这些会对电极的寿命有负面影响，同时需要稳定这些参数，在有等离子体辅助火炬的系统里，同样的措施也是必要的。

在锅炉中建立无油点火时，设计者只能是“俄罗斯电站安全管理中心”等离子体工艺中心的工作人员——他们能掌握标准的要求，技术运行的管理条例，燃料供给的爆炸安全规则和煤灰燃料燃烧设备的规则，设计与运行 1000V 以下电力设备的规则，但是对无油点火的专门正常的运行要求，在实践上并没有规则，而只是有一些暂行规定和它的一些运行条例。为了建立这些正常运行的技术文件，他们进行了一系列的措施：当移交无油点火锅炉给发电厂投入运行时，应该有俄罗斯电站安全管理中心主管的专门委员会参加；而且还要有专门的西伯利亚工业能源单位专家参加，一同进行无油点火锅炉的热平衡实验，这些锅炉可以带着中间煤斗直接吹煤灰，在这些地方特别要注意所有过程的安全防爆问题；实验的结果是按照大家通过的方法，这些方法是确定燃料的安全防爆，而且是可以批准使用无油点火；同时还要对除灰的样品进行实验，这些是在全苏热工技术研究所的专门平台上进行的，而这些实验的结果也可以证明所讨论过程的防爆安全。上述的措施还包括在各个热电站锅炉的无油点火长时间运行的经验，都可以成为无重油锅炉点火系统和利用等离子体发生器的煤粉火炬稳定燃烧的共同要求(以后就简称“要求”)。要求的起草者是专门的机械设计人员，这个文件是在全苏热工技

术研究所的参加下，经俄罗斯电站安全管理中心科学技术与发展委员会批准制定的。下面将简单的叙述要求的基本内容，这些允许在运行煤粉锅炉的情况下消除了第二种形式的燃料——重油或者气体。

“要求”可以推广到硬件系统，包括为了无油点火和动力煤粉锅炉和开水锅炉，它们燃烧的燃料包括悬浮物($V^{Г}\approx30\%$)，以及在这种锅炉的炉膛中能稳定燃烧所有类型的固体燃料。

在要求中曾考虑过三种可能的煤粉准备系统：①可以利用无油点火锅炉的综合设备；②带着中间煤斗的煤粉系统；③直接吹煤粉的煤粉系统和煤斗准备的点火系统，以及与它有关的所有设备；④直接吹煤粉的煤粉系统。根据所谓的要求，设计无油点火是根据每一个具体的对象而制定的，它是根据订货者的需要，甚至有时是根据生产的工厂的需要而制定的。

在设计时要吸引专门组织及相关活动的领导人。

为了给无油点火燃烧器的马弗炉准备煤粉，我们利用了锅炉的磨碎设备。对要求特别注意是马弗炉燃烧器，它是无油点火系统的主要和关键部分。

对于装有中间煤斗的锅炉，直接吹到点火系统的煤粉准备设备以及马弗炉燃烧器都应该是在点火系统当中，这个系统放置点火设备的马弗炉燃烧器，以及最小允许的燃烧器的数量是处在被综合设计机关的工作之中，而且是根据工厂制造者的协议来执行的。无油点火总热功率应该保证锅炉负荷要不少于额定值的 30%，在设备的点火器当中，应该采用同样热功率的燃烧器。

无油点火的马弗炉燃烧器应该是单斗的设计，且能用在具体的锅炉类型。并且要考虑到所应用的等离子体发生器的功率以及固体燃料的具体形式和数量。燃烧器的结构应该保证：

(1) 进入热化学准备室的煤粉点燃准备；

(2) 在燃烧室出口的煤粉悬浮物含量最小，这就可以消除在炉膛体积里当火炬熄灭时爆炸的可能性；

(3) 进入炉膛有效燃烧的煤粉，它们需要经过主要的燃烧器，要消除在炉膛中，气体管道中及锅炉的煤粉设备中发生爆炸危险的情况；

(4) 长时期不结渣的工作。

在马弗炉燃烧器进口的断面，煤粉的浓度在传输过程中应该是最优的，它的优化是以马弗炉燃烧器的出口的煤灰混合物燃烧的条件为根据的。当在进入马弗炉燃烧室之前，高浓度的煤粉输运时应该安装混合器。

装备有无油点火的设备应该是由执行者、订货者和企业的工作者一起来完成。

在要求有关设备可靠性工作的章节表明中，如果无油点火的基本设备工作寿命不少于 5000h，其可更换部件——电极不少于 200h，否则可以拒收。

无油点火装置安装了保护及连锁系统，它是和锅炉连动的，还有启动保护和连锁的信号装置，它们是就地在锅炉控制屏上安装的。

无油点火系统的控制是应该就地进行或者是在锅炉控制屏上进行。

如果在锅炉里还保留重油点火的设备，它的保护还保留，它可以在无油点火事故阶段时自动启动重油点火设备。

保护及连锁装置的主要职能——保证过程的防爆安全，保存设备的工作能力，以及在运行时候维持它的安全条件。

设计者应该准备安装设备运行的操作规程，里面应该有无油点火设备的详细说明，而且指出它投入运行和停车的操作程序，这里面包括等离子体发生器的运行及维护程序，还有正常工作的维护规则，在事故情况下的操作顺序，以及运行设备的特性等，这些都必须经过使用部门的技术领导批准。在要求中还必须列出无油点火验收、实验及投入运行的标准。因此起草与批准的要求可以在正常的文件中补充遗漏，而且运行的执行者应具有“法律”基础。

19.3　综合的等离子体汽化器是提高煤的活性和锅炉的生态指标的重要手段

图 19-9 表明了综合等离子体汽化器带有两级等离子体设备，安装在锅炉 БКЗ-640 蒸汽生产能力为 640t/h，在古新湖国家热电站，煤的汽化器生产能力为 32t/h，气体的成分(体积分数)如下：

CO 为 17.4%；H_2 为 8.7%；CH_4 为 1.5%；CO_2 为 4.7%；N_2 为 67.5%；NO_x 为 40~60mg/sm^3(sm^3 是标准立方米)；SO_x 为 100~150mg/sm^3[8]。

综合等离子体汽化器是为热化学准备的燃料燃烧，而且后者的供给能得到高活性的产物(燃料气体和焦化物)，它们可直接送到锅炉的炉膛中去，这就可以解决无须锅炉的重油点火问题、辅助煤粉的火焰燃烧以及炉膛中带有液体去焦的稳定除焦份额、降低氧化氮和氧化硫的排放(当在煤中添加了白云石和石灰石)问题以及扩大煤和它的混合物的品种，不会恶化锅炉本身的生态、技术和经济指标。

氧化氮的排放是和以下因素相关：在热化学准备燃料时，由于氧化剂不足，燃料中的氮变成了分子氮，它基本上形成了很小的数量“热的氧化物”，(5%~10%和燃料氮中的氧化物比较)。这之所以可能发生是因为炉膛的温度比较高(超过 1700℃)。

图 19-10 表明综合等离子体汽化器的系统图，等离子体汽化器的外径为

3.815m，高度为 10.518m，而且有专门的支撑结构。热化学准备和燃料汽化的产物，它们是由汽化器的下端引出，进入到锅炉是通过两层同心的气体管道，锅炉的炉膛——带有两面垂直的八方体的半开式炉膛，热化学准备的燃料的产物落在锅炉的半开式炉膛，经过专门的燃烧设备，燃烧设备建立在锅炉正面和现存燃烧器的同样水平位置，布袋式的补偿器可以补偿汽化室和锅炉半开式炉膛的热膨胀。一次空气输送煤粉由煤供给器经过混合器到四个马弗炉，马弗炉带有等离子体发生器，安放在 19.16m 的位置(一级等离子体)。在 12.16m 的地方(二级等离子体)，二次空气是由共同的管道经过分支管进入，补给主要的燃烧室和逐级等离子体。

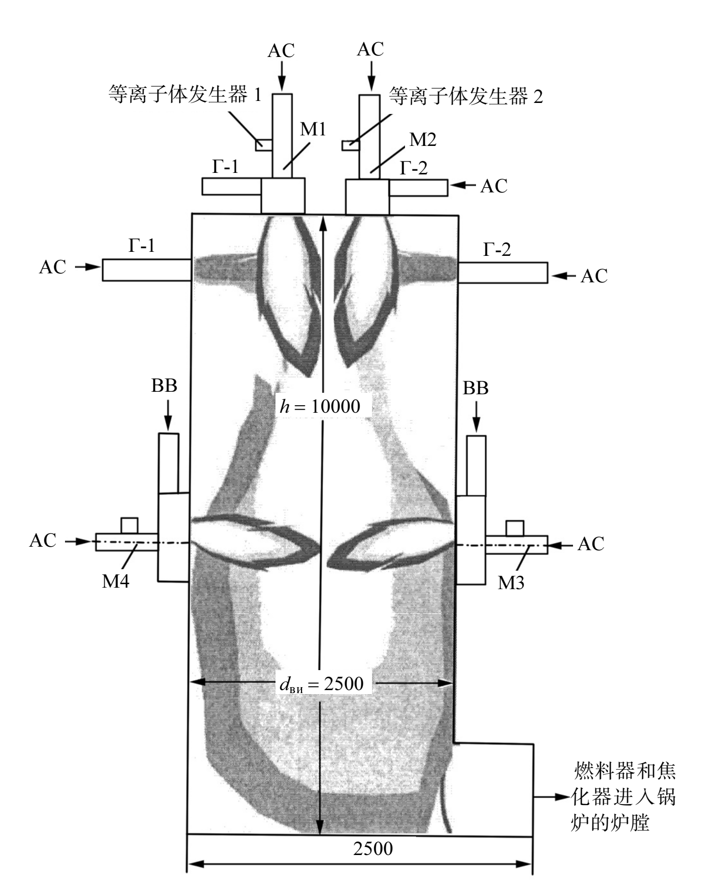


图 19-9　工业用的等离子体自动汽化器的系统

AC, 气动混合物；BB, 二次空气；M, 马弗炉；Γ, 燃烧器

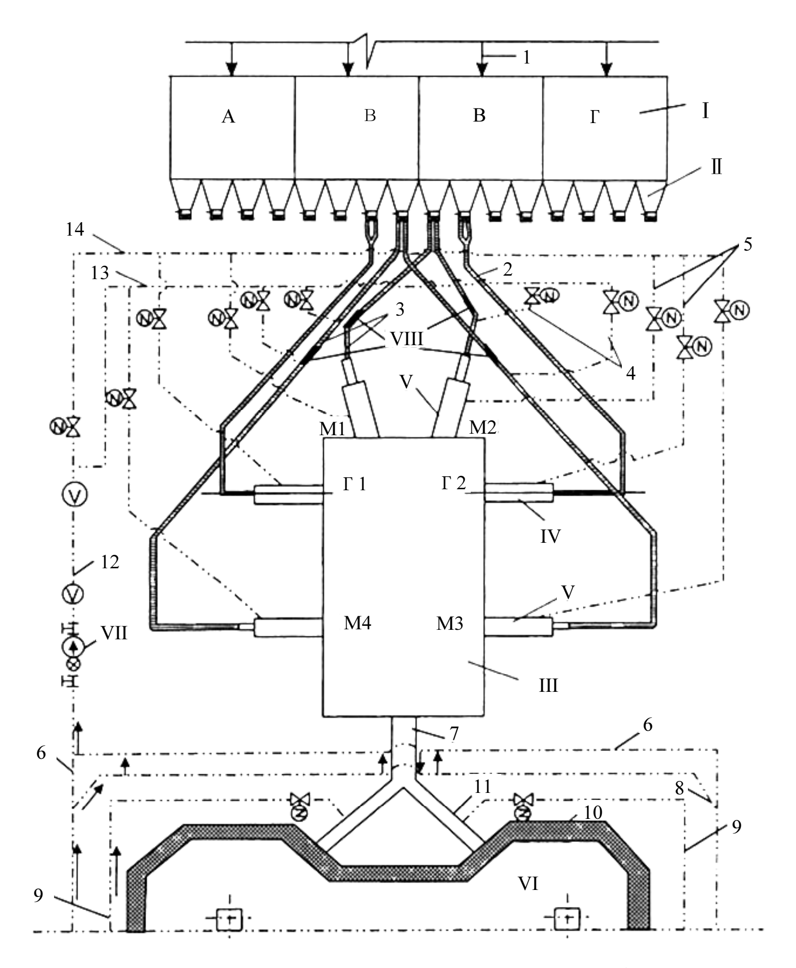


图 19-10　古新湖热电站，锅炉功率为 200MW 的综合等离子体汽化器系统

1. 传送煤粉给煤槽的供给装置；2. 由供给器到燃烧室的煤粉管；3. 由供给器到马弗炉的煤粉管；
4. 单独的到混合器的空气输送管；5. 单独的二次空气到马弗炉与燃烧室的路径；
6,12. 弱预热空气的路径；7. 由汽化器出口气体的路径；8. 空气送煤到磨碎机的路径；
9. 弱预热空气的总路径；10. 由二次空气到汽化器出口又到炉膛的路径；
11. 由汽化器到炉膛的汽化产物的出口的个别路径；13. 将煤粉到混合器的第一次空气的路径；
14. 把二次空气送给马弗炉和燃烧室的总路径
Ⅰ. 煤粉槽；Ⅱ. 耙式的煤粉供给器；Ⅲ. 汽化器；Ⅳ. 主煤粉的燃烧器；
Ⅴ. 带等离子体发生器的马弗炉室；Ⅵ. 炉膛；Ⅶ. 通风机；Ⅷ. 煤粉混合器

19.4　等离子体汽化和综合加工动力煤

等离子体汽化和综合利用低质煤在能源、化学工业、冶金等工业领域是具有相当的前景，从生态的观点来看，这是最有前景的方法，它的思想在于用电弧等离子体来加热煤粉，它同时又是氧化剂，可以到完全汽化的温度，在这个温度，煤的有机物质就变成了生态完全清洁的燃料，这就是合成气体——无煤灰，无氧化氮，无氧化硫，同时还原了煤的矿物质的氧化物，形成了很珍贵的元素，如工业硅，富勒烯，铝，碳化硅，其中包括一些稀有的微量元素：铀，钼，矾等。根据文献[11]的估计，用等离子体热化学加工的办法，加工煤所得到的汽化和凝结物产物的市场价值，要超过煤本身和它的加工设备的价值的十倍。

曾经设计了等离子体-蒸汽汽化器，为了综合的加工煤，功率为 100(图 19-11)和 1000kW。其中，煤的有机物质形成了合成气($CO+H_2$)的产额为 94.2%~96.1%，而有的矿物质可以还原成珍贵的元素(技术硅，富勒烯(FeSi)，碳化硅(SiC)等)，其产额为 44.5%~47%。

在利用褐煤的实验中，它的化学分析如下(按质量%)：

A^c	C	O_2	H_2	N_2	S	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2
28	48.54	18.33	3.63	0.78	1.57	15.40	7.85	2.05	0.8	0.65	0.4

煤燃烧的最高热值在干燥的情况下为 18140kJ/kg。

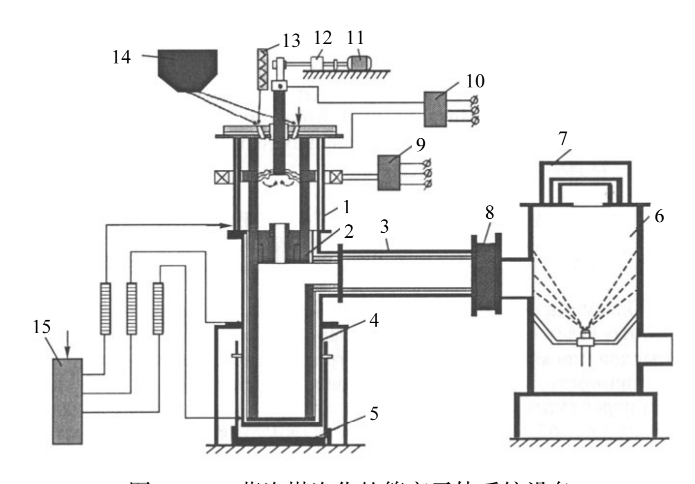


图 19-11　蒸汽煤汽化的等离子体系统设备

1. 等离子体汽化器；2. 气体与炉渣的分离室；3. 合成气体的排除室；4. 煤渣收集器；5. 煤渣收集器的支撑结构；6. 水蒸气作用室；7. 安全阀；8. 孔板；9,10. 供电系统；11,12. 提供棒式电极的传动设施；13. 蒸汽发生器；14. 煤粉供给器；15. 冷却系统

汽化过程的经过如下：在圆柱与环形电极之间点燃了电弧，然后煤粉的混合物由供煤系统通过在两个反应器盖子上面的引射器给入。借助于没有烘干的气体(氮气，是通过引射器给出的)，煤粉的混合物在电弧区的周边喷射进去，蒸汽通过两个在反应器顶部的支管沿切向进入反应器。

蒸汽煤粉的混合物进入到电弧区，在磁场中旋转，并且加热到高温形成了两相等离子体流，这里基本上就发生了煤的汽化过程，在这个过程中得到的固体残渣经过孔板 2 到炉渣收集器(图 19-11)。气体产物是通过抽风系统经过气体与炉渣分离室，到合成气收集室 3 以及水化作用室 6。

表 19-4　烧褐煤等离子体汽化的总指标

T/K	$Y=\frac{G_{蒸汽}}{G_{煤}}$	$Q_{уд}$ /(kW · h/kg)	CO	H_2	$CO+H_2$	X_C	X_S
			体积/%				
3100	0.45	5.36	35.8	49.4	85.2	92.3	95.2
2500	0.40	3.86	37.4	47.6	85.0	90.8	98.7
1800	0.62	3.14	35.2	44.8	80.0	78.9	86.4

在材料平衡和燃料平衡的基础上，就可以找到等离子体煤汽化的总指标，列在表 19-4 所做的三个实验中，由这个表可以得出，单一的氧化碳的浓度低于氢的浓度，合成气体的产额达到了 85.2%，所以还可以借助于把携带的氮气换成循环的合成气体来提高，同时合成气体的浓度可以提高到 95%~96%，这时在合成气体的产物中的氮，将是燃料氮的形式(4%~5%)存在。

对于实验室等离子体反应器的比能耗特性，它的效率等于 55%，随着效率的增加，比能耗计算值将降低到 2.2~3.7kW · h/kg。

对于等离子体加工煤的实验设备，曾经设计与制造了其功率为 1000kW，在实验等离子体蒸汽汽化煤的时候，曾经对汽化产物的气体取样，还对设备的各个环节的凝结态产物取样，得到的合成气基本上是由 CO(41.5%)，N_2(48.7%)。同样也发现了 CO_2(0.4%)，CH_4(1.4%)和 N_2(8%)的混合物，固体残渣的样品的 X 射线分析表明了煤的汽化程度是 81%。

结　　论

等离子体-燃料系统改善了煤的燃烧，提高了生态和经济的有效性，这是燃料平衡中，在煤粉燃料的电站中只需用煤取代用气体和重油点燃。等离子体-动力工艺，包括无重油(无气体)锅炉的点火方法，煤粉的辅助火焰法，还有在炉膛中的

稳定的液体炉渣产额，带着液体的炉膛中的出渣，等离子体汽化和综合加工煤。

等离子体-动力工艺最优越之处在于：减少了 NO_x 和 SO_x 的排放，抑制了氧化硫和氧化氮的形成，降低了煤的消耗，提高了燃烧固体燃料的有效性。生产 1kW · h 的电或者是 1Gcal 的电能，若借助等离子体-燃煤系统，就可以燃烧更少的煤，排放更少的 CO_2 和 SO_x，换句话说，就是大大地降低了生产单位电能和热能所消耗的蒸汽量。

第 20 章　煤的等离子体热化学准备工艺中分子动力学及热力学计算

引　　言

对煤进行等离子体化学准备工艺的基本目的是降低重油和天然气在煤粉锅炉运行的消耗[1]。在研究等离子体化学准备和煤的燃烧应用到锅炉的具体条件时就产生了一系列的问题，这些问题从利用这种工艺的经济可行性开始，直到选择组织这个过程的最佳方案，以及建立所需设备的基本环节为止。尽管等离子体系统的每一个部件都需要和现成的锅炉设备及其工艺条件相匹配，这些条件都是彼此不同的，解决这些问题，并把它们应用到具体锅炉上，经常会遇到新的困难。下面我们要解决这样一些问题的例子(主要是从实际应用的一些工艺的观点出发)。

20.1　等离子体燃烧煤粉火炬稳定的计算

在燃烧煤粉的发电站里，经常是有不少于 90%的重油消耗在维持燃烧煤粉的火炬稳定性——辅助燃烧上。在液体除渣的锅炉里，火炬燃烧的稳定性要高一些，但是炉渣的维持流动性问题比辅助加热要求给予更多的注意。不管在技术还是在理论计算上，这两个过程具有很多共同之处。

我们现在先确定经过热化学准备煤的数量，这是为了保证在燃烧煤粉的锅炉炉膛中燃烧火炬的稳定。现在引进一种计算方法，用它得到的结果，可以解决液体渣的稳定排出问题。

辅助加热过程的本质，是在由喷嘴到锅炉的炉膛中，如果没有辅助加热的工况，应该进去的是冷的煤粉气动混合物。在这种情况下，在炉膛中的火炬温度可能在火炬燃烧中降低了，火炬的燃烧就成为不稳定。为了提高燃烧的稳定性，在等离子体-煤辅助的喷嘴里要启动等离子体发生器，这样在喷嘴里的气动混合物就可以燃烧，同时在炉膛里可以进入高温的燃料混合物热流，这就可以提高锅炉炉膛中基本火炬的温度(稳定燃烧)。温度的增加将取决于气动混合物的份额，而它们是在辅助加热中接受热化学准备的。

引进的计算方法是利用程序“等离子体-煤 3”，它是由许多科研单位和高校一

起参加(等离子体-动力工艺领域中心)制定的。煤的热化学准备燃烧计算应用程序“等离子体-煤 3”在文献[1]~[5]中有详细描述。里面讨论了温度的改变，粒子与气体速度的改变，以及气相成分沿着反应器长度的变化。等离子体点火、燃烧及汽化的计算过程是通过逐级法实现，计算结果[15]和已知的实验数据是一致的，这就证明了程序数学模型的可信性，最完整的模型在文献[4]、[5]中有描述。

模拟等离子体-煤辅助加热系统可以分成四步：在第一步进行煤的不完全燃烧过程的计算，所用的环境是模拟在炉膛中的气动燃烧的流动过程；第二步是进行煤在热化学准备过程的计算，煤在经过热化学准备时的流量为 0.5 倍的第一步的数值，因此所讨论的粒子是属于热化学准备到进入炉膛气动混合物的第三步。在第三步实现部分燃烧的产物和在第一、二步所得到的带有补充冷却二次气体的气动混合物的混合为了燃烧的产物混合，这个阶段相当于等离子体-煤的辅助火炬，在炉膛中稳定的煤粉火炬燃烧类似于稳定排出液体炉渣的工况。第四步在第一步未燃烧的产物中引进了“冷”的气动混合物和煤的流量等于在第二步热化学准备的数值，同时空气的剩余系数$\alpha = 1$。在总结所模拟的情况，即引进热的煤粉火炬产物热化学准备，同时在另外一个情况——给火炬“冷”的气动混合物不经过热化学准备。在计算中应用了煤的特性数据，即使对另外一种煤，整个图像也不会改变。

计算第一阶段的起始数据如下：煤的流量 1000kg/h，空气流量 5000kg/h，煤粒子尺寸 70×10^{-6}m，气体和粒子的温度 323K——相当于“冷”的气动混合物。煤的热技术特性如下[5]：燃烧热值 $Q_H^P = 23$MJ/kg，在燃料煤中的悬浮物 $V^Г = 45\%$，含灰量 $A^P = 19.4\%$，湿度 $W^P = 14\%$。煤的成分(干燥煤) (按质量分数计算)：C = 61.7，O = 13.2，H = 4.1，N = 1.2，S = 0.39，$SiO_2 = 11$，$Al_2O_3 = 4.34$，$Fe_2O_3 = 1.94$，CaO = 1.16，MgO = 0.35，$Ca_2O+Na_2O = 0.28$。

在第二阶段实现了气动混合物热化学准备，且煤的流量为 500kg/h，即它们的浓度 $\mu = 0.5$ 千克煤/千克空气。(气动混合物的浓度由 0.3~0.7kg/kg，这是给喷嘴的，这也是在电站锅炉中实际上最常遇到的情况。在最近的推广中得到的是给高浓度的煤粉，它们的μ达到 50kg/kg。)气动混合物的温度和煤粒子的尺寸完全和第一阶段一样，计算的结果列在图 20-1 上。由这个图可以得出在喷嘴出口，煤的热化学准备基本完成——因为化学反应也结束了，氧的浓度小于 1%，燃料的浓度多于 40%，实际上没有变化。

第三阶段是把第一、二阶段的混合物混合，气相混合物的温度在计算开始是采取加权平均。在图 20-2 上列出了气体温度 T_g，炉膛中煤的固体粒子温度 T_{S1}，重新进入炉膛的煤的粒子温度 T_{S2}，它们沿着混合长度的变化而变化趋于定值，混合路径的起始点 x 就是引进热化学准备的点(在第四阶段中——“冷”气动混合物进入炉膛中的点)在计算辅助加热时，取 $x = 1$，在这样的情况下，气体和固体粒子在第三阶段计算的温度变化不多于 25K。很明显，气体的温度在 $x = 0$ 的地方为

1170K，一直升高到最大值，当 $x = 0.06$ 时，气体温度为 1400K，以后实际上没有变化。

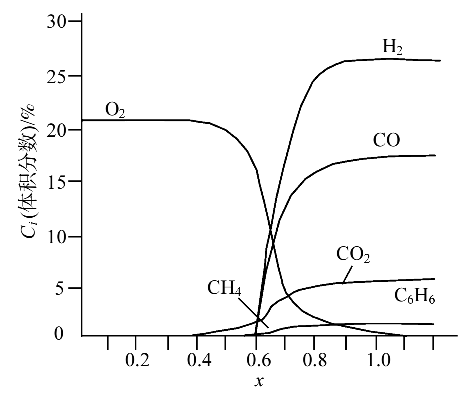


图 20-1　气相燃料混化物在热化学准备时沿长度的成分变化(第二阶段)

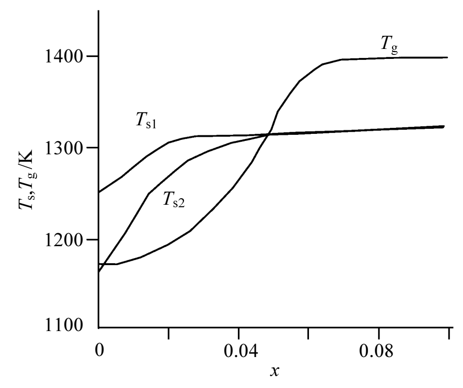


图 20-2　当煤热化学准备的化合物进入炉膛的时候(第三阶段)，气体和固体粒子的温度沿着长度路径的变化

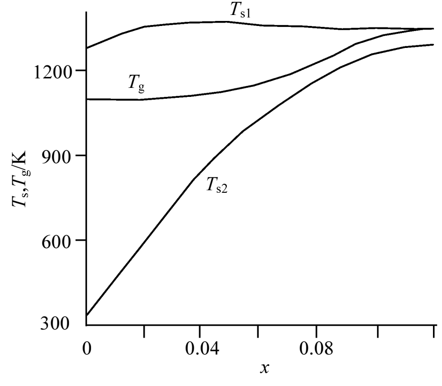


图 20-3　当“冷”气动混合物进入炉膛时(第四阶段)，粒子和气体温度的变化沿着混合路径的长度

第四阶段——“冷”的气动混合物和第一阶段的产物混合。在计算开始时，气体混合物的温度也是用加权平均，在图 20-3 上列出了计算的结果，在这个情况下，气体的温度在 $x = 0.12$ 时接近 1400K。由图 20-2、图 20-3 的分析可以得到，在辅助加热的工况下，气体的温度要比没有辅助加热的工况高，这在我们所有的讨论范围内都是这样，而它们的温差达到了 200K 以上。同样，粒子的温度 T_{S2} 也要比重新进入炉膛煤的温度高，煤的粒子温度 T_{S1} 要低一些，因为它们是先处在炉膛中(图 20-2)。这个可以这样解释，在方案中没有辅助加热的煤，重新进入炉膛的气动混合物就少吸收一些氧，所以氧的浓度要比辅助加热工况时高，而焦炭剩余物的热粒子 S1(带着低含量的碳)更容易被氧化。在辅助加热的情况下，在炉膛里燃料混合物的基本粒子达到最大的值，就是要快两倍，而且相互作用路径长度最少。所有这些证明了在气动混合物进入炉膛的开始时刻受到热化学准备的热量要比发出的热量要更强一些，炉膛的热应力要更高一些，也就是实现了火炬燃烧稳定和液体溶渣排出的稳定条件。

类似的计算表明“辅助”加热煤的流量是煤的基本流量的 0.25，这说明在炉膛里气体温度的增加是“辅助”加热减少的结果。

利用上面引进的计算系统，就可以确定在等离子体-煤预热煤粉火炬时炉膛温度的增加，这对锅炉按照预定运行的条件升温到火炬稳定燃烧是必需的。通过这样计算可以得出煤的数量，这也是进行热化学准备所要求的。进一步考虑经过喷嘴气动混合物的流量，如果装了等离子体发生器，就可以决定喷嘴的数量，它们是在一定的锅炉条件下实现用等离子体稳定火炬，而且自此以后就可以完成等离子体-煤喷嘴的计算。

20.2　两级等离子体-煤喷嘴的计算

在文献[6]中还补充提出了等离子体发生器的工艺参数，它既与实现热化学准备气动混合物有关，又取决于等离子体-煤喷嘴系统，它是煤等离子体燃烧的系统之中的一个重要部件。在实际上经常应用的有两个等离子体-煤喷嘴系统。

在第一个系统里，我们经常在工作中应用的是高活性的煤，煤粉气动混合物整个通过一个管道，这个管道要实现和等离子体射流的混合。在第二个系统中(图 20-4)，等离子体-煤喷嘴系统实现有两个阶段：气动混合物分成了两部分，有一部分是和等离子体射流相互作用，由于等离子体点燃和部分煤的燃烧结果(l_1段)首先被加热到 1200~1400K，然后在喷嘴内部混合(l_2段)和第二部分气动混合物“冷”的部分混合，由此同样是金属热化学准备，因此流动产生了热化学准备，而且在喷嘴进入炉膛的出口得到了高温的燃料混合物，稳定燃烧。(中在冷炉膛中)此时

无须利用第二级燃料，流动的分开部分是靠一个板来实现(图 20-4)，这个板在平行于轴的通道中，或者是借助于第二管道的同轴搅拌[1]。

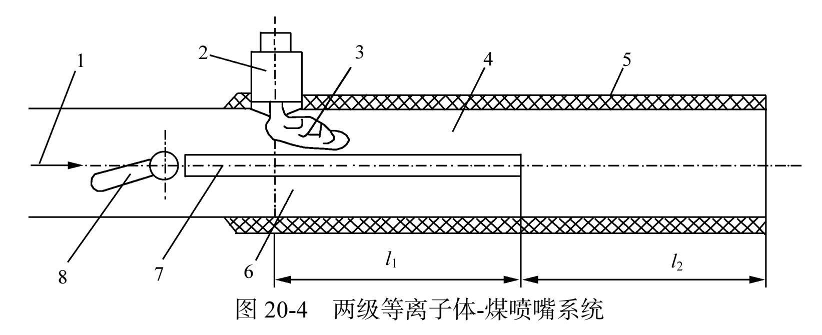


图 20-4　两级等离子体-煤喷嘴系统

1. 整个气动混合物流；2. 等离子体发生器；3. 等离子体射流；4. 经过热化学准备流动的第一部分；5. 等离子体-煤喷嘴系统外壳；6. 流动的第二部分：“冷”气动混合物；7. 分隔板；8. 滑片

两级的等离子体-煤喷嘴系统比一级的喷嘴复杂一些，但是它可以大大降低等离子体发生器的功率，而这正是点燃煤所要求的。我们以后还要列出分子动力学计算的结果，这给我们提供选择两级等离子体-煤喷嘴系统流道的最佳几何形状，以及与等离子体相互作用流动的份额。

计算包括两个阶段：第一阶段——等离子体-煤喷嘴系统气动混合物(l_1 段)，第二阶段——在第一级得到的混合物和“冷”的气动混合物搅拌，气动混合物的温度认为是 330K(l_2 段)，第一阶段煤的数量认为是 1000kg/h，它在气动混合物中的浓度$\mu = 0.5$kg/kg。

在图 20-5 上表明了气体温度 T_g、固体粒子温度 T_s，以及在气相中燃料的浓度 C^Γ 在第一级等离子体-煤喷嘴系统沿长度的变化。喷嘴整个的长度 $l_1+l_2 = 1$，而第一级的长度 $l_1 = 0.5$，由图 20-5 可以看到，随着接近第一级的出口，气体和

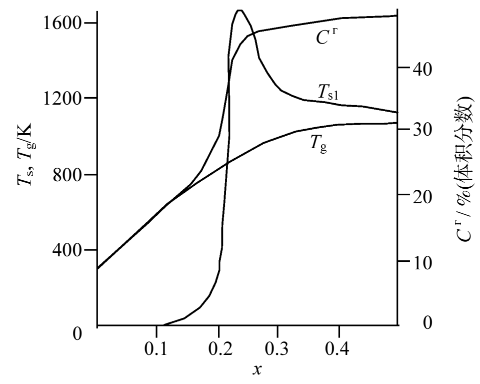


图 20-5　气体温度，固体粒子温度和燃料的浓度在第一级等离子体-煤喷嘴系统沿长度的变化

固体粒子的温度相互接近，而燃料在气相中浓度的增幅在降低，也就是煤的热化学准备完成。

气动混合物的速度和其中煤的浓度在第二级的进口和第一级的进口一样：$V = 15\text{m/s}$，$\mu = 0.5\text{kg/kg}$，而且限定了煤的流量。在图 20-6 中列出了气相温度 T_g 和煤的粒子温度 T_{s2}，以及气相中燃料的浓度和“冷”煤的流量的关系。函数值是在 $x = 1$ 时取得的，$x = 1$ 相应于喷嘴第二级的出口。所得到的结果证明了在“冷”的气动混合物中煤的流量等于 1000kg/h 和 2000kg/h，热化学转化进行得非常活跃，气体混合物的温度高于 850K，而在气体中燃料的含量接近 30%，如果进一步增加气动混合物的流量，如 2500kg/h 煤加上 5000kg/h 空气，就会降低燃料混合物的温度，以及在气相中燃料的含量。可以增加等离子体发生器的功率，这样第一级的长度就会小于 0.5，而且相应于第二级长度的数量会增加。在图 20-7 上列出了 T_g、T_{s2} 和 C^{Γ} 沿第二级长度的变化，这时的流量是 2500kg/h，所以很明显，随着接近出口($x = 1$)，燃料混合物的状态改变很微弱，这意味着煤的热化学准备完成了。而且在这一段的结尾，进入第二级煤粒子的温度 T_{s2} 由于供氧不足，温度的增加进行得很缓慢，同时在这种情况下第二级长度的增加是无效的，当进入第二级气动混合物的流量等于 3000kg/h 煤加上 6000kg/h 空气，在第一级所得到的热量要达到加热这些质量到点燃温度是不够的。正如图 20-8 所示，在混合物中热化学转换停止了，而 T_g、T_{s2} 接近 700K，而且沿第二级的长度也没有变化。在第二级的开始段第一级煤的焦炭残渣 s1 粒子及 T_{s1} 增加，而它们的流量(大约是 400kg/h)以及发出的热量(当灰的浓度到 50%)要达到气动混合物燃烧温度是不够的，换句话说，和经过第一级的流量相比，可靠的点燃一定在进入第二级喷嘴时不超过两倍的气动混合物的流量。随着这个比例的增加，就降低了热化学转化的强度，这个结论和在工业锅炉上的实验相一致[7]。实验是在具有管道截面 200mm × 400mm，且被分隔板(图 20-4，第 7 项)分成两个 200mm × 200mm 的部分实验装置进行的。分隔板的长度是 0.5 的喷嘴长度，气动混合物在第一级和第二级的分配是靠专门的滑片(8)，最好的点燃是滑片的位置接近于中间，这个时候管道分成两个相等的部分，同时气动混合物的冷的气动混合物的流量在第一级和第二级基本上相等，它是为了这个目的专门安放在分隔板前面的。但是正如估计所指出的，在煤的热化学准备中，如果考虑了第一级气动混合物中燃烧的气动阻力，就可以计算出第一级和第二级的流量比为 1∶2。

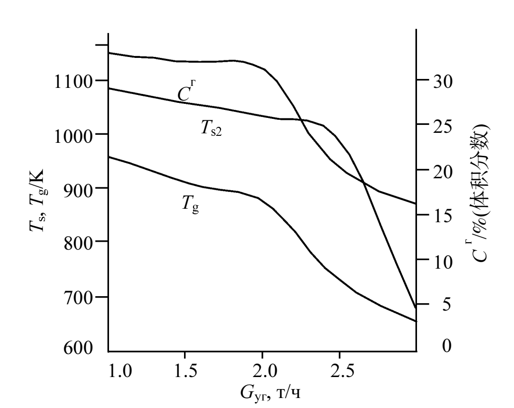


图 20-6　在第二级的出口，燃料混合物的基本参数和冷煤流量的关系
(第二级的长度等于 0.5，对整个的喷嘴长度而言)

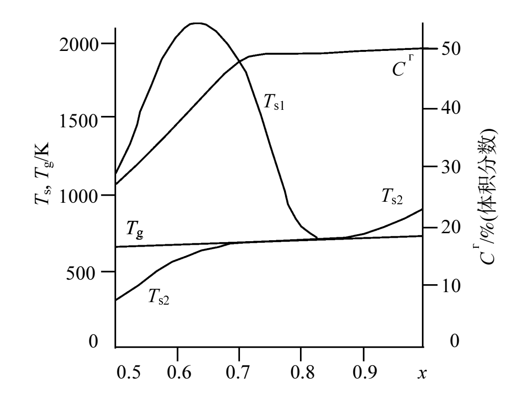


图 20-7　燃料混合物的温度和燃料的浓度对煤的流量为 2000kg/h 沿长度的变化

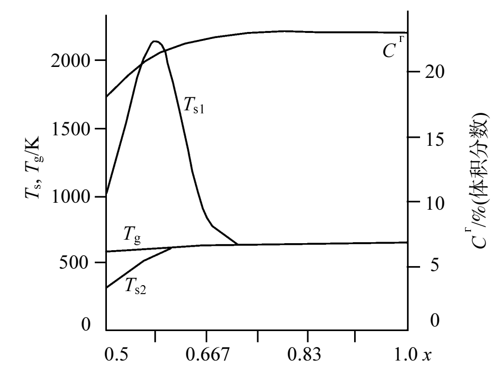


图 20-8　在第二级燃料系统的状态沿长度的变化，这里冷煤为 3000kg/h
(气动混合物没有点燃，所以热化学准备也没有实现)

在图 20-5 中可以看到，当第一级的长度等于 0.25 时，在气相混合物中的燃料数量和气体的温度还不能达到最大值，但是固体粒子的温度 T_{s1} 接近 1600K，是很高的。这时可以认为，搅拌这个区域中冷的气动混合物，不会破坏自动热燃烧的工况。实际上在第二级出口，燃料混合物的计算特性结果(它的长度)还和以前一样，而且取决于气体混合物在第一级的长度 $l_1 = 0.25$ 的流量，这表明在这个方案中，热化学准备的实现类似于在图 20-6 中所列出条件中的过程相似。T_g 和 C^Γ 的数值要比图 20-6 中所得到第一级的长度 $l_1 = 0.25$ 时要低一些。最后的计算显示，当喷嘴的出口第一级长度是等离子体-煤喷嘴系统总长度的 0.33 时，燃料混合物和空气相互作用可以观察到混合物的温度急剧地增加，即极地燃烧。由此可以得出，如果缺乏实现这种可能性——要求喷嘴长度能有效地减少使第一级的长度对总长度的比值由 0.5 降低到 0.33 时，和计算值相比，这相应地增加了第二级的长度。这必须要考虑燃烧过程增长的敏感性，偏离气动混合物质量的计算值——煤的特性：它在空气混合物中的浓度、速度等。

由补充的计算可知，当进入第二级的气动混合物等于 1000kg/h 煤和 2000kg/h 空气(等于在第一级的流量)时，燃料混合物在第一级和第二级出口的温度和成分就彼此相近，从而得出结论：这种可能性增加的喷嘴的数目要多于两个。根据图 20-6，当冷气动混合物在第二级中的流量增大一倍(2000kg/h 煤和 4000kg/h 空气时)，出口燃料的浓度就很高，而温度的数值低于第一级出口的数值，图 20-5，这就大大地超过了自燃的温度，因此在这种流量下，要把气动混合物到喷嘴的数目增加到 3。这个结论被相应的其他计算所证实，这里面气动混合物在第三级的流量(如在第二级一样)等于 2000kg/h 煤和 4000kg/h 空气，在它的出口可以得到燃料混合物的 $T_g = 800\text{K}$，$C^\Gamma = 29\%$，这意味着它们在和空气搅拌时快速燃烧。

由作为补充计算的结果，可知，在第一级加热的焦化产物的粒子和第二级冷的气动混合物相互作用时，它们温度的最大值要比在第一级固体粒子的温度要高，而且它们温度随着第二级空气流量的增加而增加(保持$\mu = 0.5\text{kg/kg}$)。

要求在喷嘴中点燃煤的等离子体发生器的功率，具有两级或者更多，这是由第一级点燃的条件来决定，就像补充计算所表明的，为了点燃气动混合物的流量 3000kg/h 煤和 6000kg/h 空气，如果在一级喷嘴中要求 3 倍的等离子体发生器的功率，第一级流量和第二级流量之比为 1∶2。功率降低是通过补充的办法，即把在第一级等离子体中气动混合物的煤浓度 μ 提高[6]，同时第一级的空气进入到补充级，而整个喷嘴成为三级，这是一个例外。

20.3　等离子体燃烧时的能耗和两级喷嘴中空气流量再分配的关系

计算的结果[6]和实验研究的结果[1]证明了：如果要降低等离子体发生器的功率，就要提高气动混合物中煤的浓度，这时很明显，如果从某一个数值开始的话，就要增加氧化剂的量，不然热化学准备的温度会降低，而且会低于点燃温度——热化学准备就停止了，这时就对极限允许浓度的数值产生兴趣。

在给气动混合物和提高了煤粉浓度的条件下，我们曾经对等离子体发生器的功率进行了计算，它的点燃对三个方案来说(煤的流量不变，只改变供给空气的方式)：第一方案——气动混合物$\mu = 0.5$kg/kg 和等离子体射流相互作用；第二、三方案——在第一级等离子体-煤喷和等离子体相互作用的气动混合物$\mu = 2$，3kg/kg。而空气浓度$\mu = 0.5$kg/kg 时，需要在第二级补充。第一方案的计算结果$\mu = 0.5$kg/kg(2000kg/h 煤和 4000kg/h 空气)列在图 20-9 上，它列出了混合物成分温度沿着反应室长度 x 的分布(在第一方案中热化学准备的煤是在一级中实现)，气相成分浓度的改变在数量上和图 20-1 一致。由这些计算知，越接近燃烧室的出口，气相中的燃料浓度越是接近的，而且趋近于 0，气相和固相的温度相互接近，即热化学转变完成了。由图 20-9 同样可以看到，对于同样的条件，等离子体发生器的功率要选择最佳，那么气动混合物在起始段的温度应该缓慢增加，否则热化学准备不会在燃烧室的出口 $x = 1$ 之前实现。计算证明了在燃烧室的出口，燃料含量的总和($CO+CH_4+C_6H_6+H_2$)在气相中超过了 46%，而它们的温度为 1060K，这就保证了燃料混合物在燃烧室外面和第二次空气的混合时稳定燃烧。

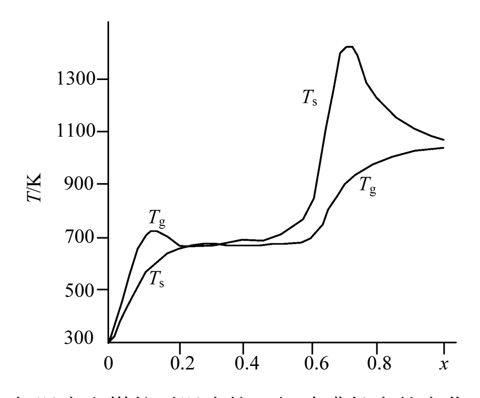


图 20-9　气相温度和煤粒子温度按一级喷嘴长度的变化($\mu = 0.5$kg/kg)

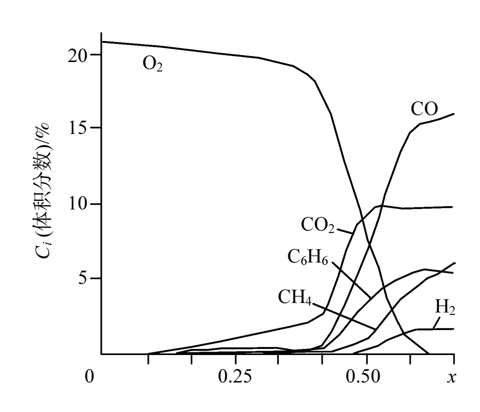


图 20-10　气体成分按照第一级长度的变化($\mu = 2$kg/kg)

第二方案的计算是由两阶段组成，第一阶段(第一级)讨论了气动混合物的热化学转变，它的开始浓度 $\mu = 2$kg/kg(2000kg/h 煤和 1000kg/h 空气)。

气相成分浓度沿燃烧室长度的分布如图 20-10 所示，在 $x = 0.66$ 处反应基本上完成了，而氧的浓度小于 1%，气体温度为 942K，固体粒子温度为 988K，在气相中燃料的份额大约是 30%。在这一个区域引进的补充空气流量是 3000kg/h，而温度等于在第一级进口的温度，这时，方案 1 中的空气流量等于同时进入反应室时的浓度 $\mu = 0.5$kg/kg。由这部分的计算得到，随着氧化剂的进入，化学转换更加活跃，所以在第二级的出口中气相中燃料的份额大约为 40%，气体和固体粒子的温度约 1000K，这时气相的质量实际上增加了 4 倍。

煤在气动混合物中的起始浓度 $\mu = 3$kg/kg(2000kg/h 煤和 667kg/h 空气)，这个计算系统是和方案 $\mu = 2$kg/kg 的计算系统相类似。$\mu = 3$kg/kg 的计算结果为第一级的，和在图 20-10 上相类似，在第一级的末端，燃料的份额为 22%，混合物的温度为 925K，在第二阶段添加了空气，它的流量等于 3333kg/h。这时观察到燃料混合物积极地燃烧，在第二级气相的成分见图 20-11，而气相和固相温度沿等离子体-煤喷嘴长度的改变见图 20-12。在第二级出口气相燃料成分的份额约为 40%，混合物的温度为 950K。计算表明，为了实现第二级足够长度的热化学准备，其长度应该是第一级长度的 0.5。

补充的计算证明，当第二级出口混合物和第二级出口的空气搅拌时，它们的剩余系数 $\alpha = 1.1$，热化学的转化非常活跃，产生了流经热化学燃料混合物的氧化。

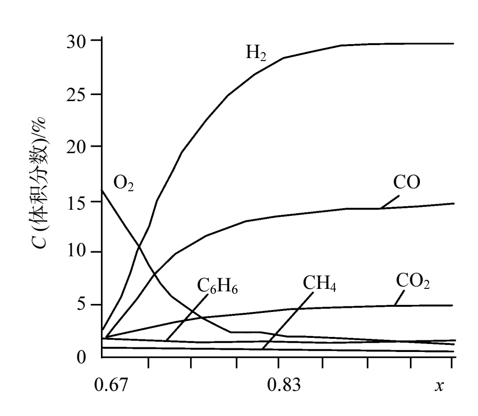


图 20-11　气相成分沿第二级长度的变化(第一级 $\mu = 3$kg/kg)

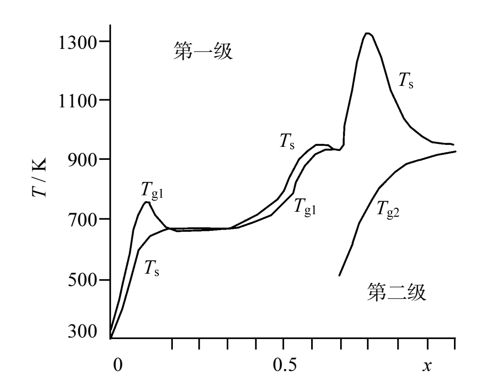


图 20-12　气相和煤粒子在沿喷嘴长度的温度变化
(在第一级和第二级$\mu = 3$kg/kg)

为了估计在气动混合物中煤浓度的最高限 μ，在那里是按热化学准备系统实现，根据方案 2、方案 3 所完成的类似计算 $\mu = 10$kg/kg。表 20-1 列出了燃料混合物按喷嘴长度的基本参数的改变：第一级的长度 $x = 0.66$，这是满足已知的条件的，减少在开始气动混合物氧化剂的份额——在第一级末端燃料的浓度随着 μ 的增加而减少，当 $\mu = 10$kg/kg 时份额为 7.4%时。同时降低了燃料混合物的温度(T 接近于 760K)，也降低了燃烧的稳定性。

表 20-1　煤的热化学准备气动混合物的成分(按体积%)气体和固体粒子的温度，当 $\mu = 10$kg/kg

x	CO_2	CO	CH_4	C_6H_6	H_2	O_2	T/K	
							气体	煤粒子
0.33	4.2	0.7	0.001	0.25	0.001	16.8	664	666
0.5	9.5	1.7	0.004	0.7	0.001	11.8	693	696
0.66	21	4	0.04	3.2	0.001	1.9	757	760
0.83	5.1	15	1.35	1.3	26	1.9	774	1048
1	5.6	16	1.35	1.27	26	0.9	830	930

在第二级燃料混合物和空气的相互作用时发生燃烧，这时具有数量上证实计算的实验结果 $\mu = 10$kg/kg[8]。在实验中，曾经实现等离子体燃烧气动混合物中高浓度的煤粉到喷嘴，μ 可能在 10~50kg/kg 范围中变化。为了提高煤进入喷嘴的稳定性，利用霍尔巴金产的褐煤，它用了空气引射器。据估计，煤在喷嘴进口的浓度是 10kg/kg，这样的气动混合物和等离子体相互作用，随后在流动较远的地方补充了空气，其目的是活化燃烧过程，同时在喷嘴的出口到炉膛中观察到炙热的火焰。从燃烧稳定性的观点来看[6]，观察到许多参数有很大的波动，如在气动混合物中煤粉的浓度、在喷嘴中流动的速度、煤的质量等。由最后一个方案的计算得出，在第一级出口燃料混合物的温度约 760K，它比点燃温度高出不到 100K，即温度余度很小。锅炉点火时(辅助火炬必须要使点燃喷嘴的火焰炙热稳定)不允许有短时间的熄火。所以在广泛的推广这种运行方式之前要保持燃烧稳定性和保证煤的完全燃烧。当 $\mu = 10$kg/kg 时必须进行在具体锅炉下的实验，在所讨论的条件下，浓度 $\mu = 10$kg/kg 可以认为是最大可能的参数，同时方案 2 和方案 3 在气动混合物中煤的浓度 2~3kg/kg 也是应该可以顺利实现。

计算表明，要求在煤的浓度为 2kg/kg 和 0.5kg/kg 点燃气动混合物时，这比 $\mu = 3$kg/kg 相应地高出 1.3 倍和 2.9 倍，所以 μ 的增加，大大降低了等离子体发生器的功率，这也和实验结果在定性上完全一致[1]。

还讨论了这样一种方案，当热化学准备煤的产物在第一级以后(如 $\mu = 3$kg/kg 时)取代空气(正如以上所述)，引进了 $\mu = 3$kg/kg 的气动混合物，而流量等于在第一级的流量(2000kg/h 煤和 667kg/h 空气)。由这个方案的计算可以得到，在第二级的出口可以得到燃料混合物，其温度为 900K 左右，燃料在气相中的份额约 30%，同时经过热化学准备，燃料混合物的数量增加了两倍。进一步的计算表明，这样的混合物是在和空气搅拌中燃烧。进入第二级的气动混合物带着比较小的浓度：煤的流量 2000kg/h，空气是 1000kg/h 或者是 2000kg/h，即 $\mu = 2$kg/kg 或者是 1kg/kg，

这就导致更加剧烈的燃烧和第二级混合物温度的增加。这个结果是和引进两级喷嘴 $\mu = 0.5$kg/kg 的结果相类似，而且证明了增加引入气动混合物的级数是最小的，小于 2，而 $\mu > 0.5$kg/kg。这些计算的结果同样也证明了，对于等离子体燃烧煤在热化学准备情况下，它的比能耗和等离子体发生器的能耗相比，和在热化学准备情况煤的流量相比，应该对在气动混合物中的浓度进行修正，这个修正系数的数值由文献[6]中的表达式得出：$K_2 = 0.66\mu^{-0.6}$(kg/kg)。

20.4　煤的热化学准备过程的热力学特性计算

为了确定这个过程的最佳温度值，比能耗、热化学准备时产物的化学成分与温度和其他起始数据的关系。曾经发展了等离子体动力过程的计算程序——热力学计算的自动系统 ACTPA-4。

这个计算的方法基础是热力学的基本定理：质量守恒、能量守恒和填充量守恒[9]。

在一般的情况下所研究的系统是各向异性，并且由几个不同相位、不同种类、不同边界条件所组成。同时在气相的参与中，认为是对所讨论的任何系统，这时凝结物质是不存在的[5]。

这个程序可以决定热力学系统的平衡成分，可以确定热化学准备燃料(没加氧化剂)是由 20 个化学物质所组成的。

在低质煤热化学准备去燃烧时，我们得到的燃料总量的 30%，我们在煤的有机质量中得到 30%的总产额，这就保证没有第二级燃料的可靠燃烧。作为例子，我们探讨别列亚煤的热化学准备热力学计算的结果。这些计算完全类似于切列霍夫煤，它们之所以要计算是要把古新湖电站的煤换成霍尔巴金煤，是因为它们的资源有限要停止它们的供应。计算的目的是为了确定热化学准备的基本参数和在古新湖电站上应用等离子体设备的可行性。

煤的热技术特性如下：Q_H^P=19500 MJ/kg，A^c=7.8%，W^P=26.2%，$V^Г$=48.7%。干煤化学成分的起始数据列在表 20-2。

表 20-2　煤的化学成分

有机质量分数/%					矿物质质量分数/%			
C^c	H^c	N^c	O^c	S^c	Si_2O+TiO_2	$Al_2O_3+Fe_2O_3$	CaO+MgO	K_2O+Na_2O
68.7	4.8	1.01	17.3	0.37	3.3	2.6	1.78	0.003

在计算中气动混合物的成分为：100kg 煤和 250kg 空气。在图 20-13 中列出了别列亚煤的热化学准备气相产物的成分。

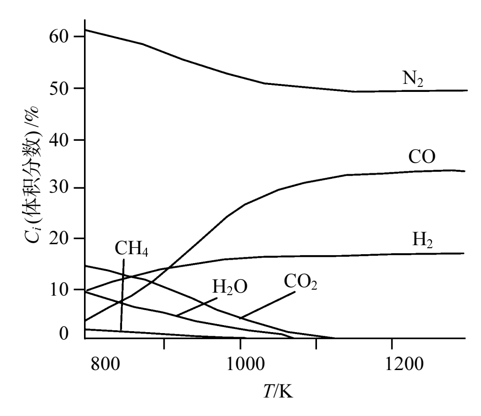


图 20-13　别列亚煤的热化学准备气相产物的成分与温度的关系($\mu = 0.4$)

很明显，燃料成分中 CO 和 H_2 的浓度随着温度的增加而增加，一直到 $T = 1100$K，它们的浓度随温度的变化趋于定值。浓度是相对燃料中 CH_4 的浓度同时而减少，因为它低于 1%，对燃料的总浓度影响很小。氧化剂 CO_2 和 H_2O 的浓度由最大值降到 14.6%和 8.7%，在 $T \to 1200$K 时就降低到 1%以下。在气体混合物中氮气是以分子态的形式存在，计算表明了随着温度的增加，氰化氢 HCN 的浓度平稳地增加，但是在 $T = 1200$K 时它剩下不多，接近 10^{-3}%。别列亚煤中氮气的含量超过了其他煤氮气含量的平均值，但是在氧化剂极度匮乏的时候(这时空气的剩余系数 $\alpha_0 = 0.4$)NO_x 在热化学准备气相中不存在。

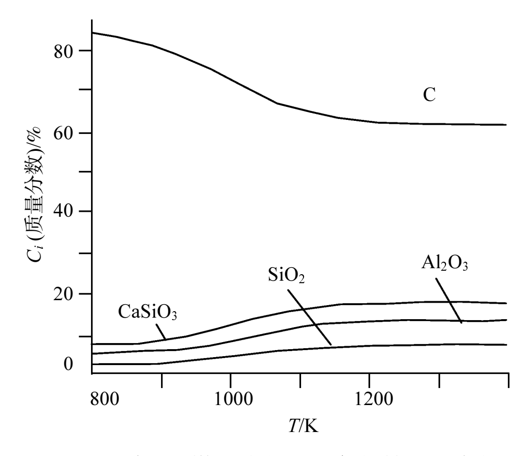


图 20-14　别列亚煤的热化学准备凝结相的产物成分

在固体相位中，随着温度增加到 1400K，可以观察到碳的浓度有很大的改变，即碳由 85%降到 62%。其他成分的浓度变化也有变化，但不大，其特点在于煤在减少，这时的结果是——固体相位的总质量不变(图 20-14)。同时碳通过化学反应变成了气相

$$C+O_2 = CO_2,$$

$$C+0.5O_2 = CO,$$

$$C+H_2O = CO+H_2$$

对切列霍夫煤进行热力学计算也得到了类似的结果。它的热技术特性：Q_H^P=20300 MJ/kg；A^c=25%；W^P=11.5%；$V^Г$=47%。

对于别列亚煤的热化学准备所得到的热力学计算结果和霍尔巴金煤的结果进行了比较[10]，可以得到结论，它们的指标基本上一致。在两种情况下，优化的过程温度的区域是由 1050~1100K 到 1150~1200K。气相成分也比较接近，这两个计算方案中，在相应温度范围内，气相燃料的浓度对于它们在氧化剂相互作用下燃烧的稳定性是足够的。除此之外，还进行了等离子体燃烧别列亚煤的比能耗，在利用热力学计算的结果上得到了国家古新湖热电站要求无油点燃锅炉要求的比能耗，它也和利用霍尔巴金煤等离子体点火的功率一致。因此，完成的热力学计算可以得出结论，不管是别列亚还是切列霍夫煤，都可以有效地替代霍尔巴金煤，国家古新湖热电站锅炉上运行的数据表明，不需要改变等离子体设备的基本参数。

20.5　在煤热化学准备燃烧时计算等离子体发生器的比能耗与功率

等离子体发生器的功率以及整个等离子体点燃系统设备，在很大的程度上取决于投资的水平，同时也取决于过程中的能耗。确定后者的准确程度具有很大的实际意义，到现在为止，对热化学准备燃烧时比能耗的计算是利用基本上平衡态的焓值(在热化学准备以后)和系统状态起始值之比来确定的[5]。但是，在这个基础上得到计算结果和实践中的结果在定性上不一致。根据这个方法，比能耗是由式(20.1)决定的[5]

$$Q_{У:Д}=I_{平衡}-I_{起始},\ \mathrm{kW\cdot h/kg} \tag{20-1}$$

式中，$I_{平衡}$和$I_{起始}$是 1kg 工质处在平衡态和起始态相应的总焓值。$I_{平衡}$是由多成分的燃料体系的化学热力学方法决定的(用 ACTPA-4 程序)。起始混合物的焓值在代入方程(20.1)就具有以下形式

$$I_{起始}=\Delta H_f^0$$

式中，ΔH_f^0是在 $T_0=298.15\text{K}$ 时所形成工质的标准热值。

在氧化剂煤热化学准备时，这个表达式的右边部分是以下述的形式表达：

$$\Delta H_f^0(298)_{起始}=Z_{\text{TT}}\,\Delta H_f^0(298)_{\text{TT}}+Z_{\text{OK}}\,\Delta H_f^0(298)_{\text{OK}}$$

式中，Z_{TT}和 Z_{OK}是在工质中固体燃料和氧化剂的相应质量份额；$\Delta H_f^0(298)_{\text{TT}}$和$\Delta H_f^0(298)_{\text{OK}}$分别为固体燃料和氧化剂形成的标准热值。

利用高斯定理进一步计算，可以按照下述公式找到形成的标准热值

$$\Delta H_f^0(298)_{\text{TT}}=Q_B^c+I_{\text{пс}}，\text{kW}\cdot\text{h/kg} \tag{20-2}$$

式中，Q_B^c是燃烧干煤的最高热值，它是在 $T_0=298.15\text{K}$ 时测量的；$I_{\text{пс}}$为固体燃料燃烧产物的标准焓值，所以总的来说，比能耗在文献[5]可以依据下列公式

$$Q_{\text{У:Д}}=I_{平衡}-Z_{\text{TT}}(Q_B^c+I_{\text{пс}})-Z_{\text{OK}}\,\Delta H_f^0(298)_{\text{OK}} \tag{20-3}$$

等离子体发生器的功率P_{plasma}是根据比能耗乘上煤粉气动混合物的流量之积。

我们在比能耗的计算中，利用了燃烧的最高热值和用式(20-2)中形成的固体燃料的标准热值)，而且可以通过从外面引进的能量来实现，并是在燃料的全部潜在热值被利用了之后。在等离子体点火时，由煤分出的气相燃料成分在它被加热的起始阶段起着决定性的作用，随后的阶段(在点燃以后)，进一步地分离出悬浮物(特别是热化学准备)，它的燃烧和焦炭剩余物的燃烧一起和第一阶段形成了高燃烧热值——它们在我们所研究的燃烧条件之外。因为在这些后继的阶段中，所得到的燃料混合物形成热的份额不明显地出现在方程式(20-3)中，而且是负的，所以用于燃烧煤的方案在热化学准备情况下，现有的能确定等离子体比能耗和等离子体发生器功率给出的数值都明显较低。

从另外一方面，根据这个方法来确定等离子体发生器的功率和比能耗，还要乘于经过喷嘴的气动混合物总流量，尽管实际上等离子体射流相互作用的仅仅是它的一部分，而其他的气动混合物是根据流动中向下运动的程度逐渐地进入到燃烧过程中的。

进一步提出计算系统可以得到符合实际情况的结果，正如已知在煤粒子加热的第一阶段产生含着燃料气体的悬浮物，从燃料里出来的基本上是氢、氧化碳、甲烷，任何一种燃料气体在存在着燃烧源里自动燃烧，它们在一定的范围燃烧，这范围是它的浓度和空气混合物在一定的范围[11]。这样氢的燃烧在正常条件下才有可能发生，它的体积浓度处在以下范围：$C_{H2} = 4.1\%{\sim}75\%$，氧化碳 $C_{CO} = 12.5\%{\sim}75\%$，甲烷 $C_{CH_4} = 5\%{\sim}15\%$。这里指出，不同作者所引用的燃烧范围的数值会有所差别，这是由不同的条件所导致的。文献[12]指出燃烧气体混合物时，所进行测量的范围是不同的。

根据程序 ACTPA-4 所完成的热力学计算，利用煤和空气混合物，就可以决定气相成分反应产物的热容对温度的依存关系。这样，就可以找到任何一种燃料气体浓度的温度，它超过了自动燃烧浓度的下限。

另外，一种燃料气体的浓度如果超过了我们要找的这个浓度，它达到了这种气体燃烧混合物浓度的下限。由于缺乏这方面的实验数据，我们只能根据文献[11]按照李-沙达尔规则，假定进入混合物中每种气体的燃料性质是彼此无关的。气体混合物的燃烧下限或上限

$$L = \frac{n_1 + n_2 + \cdots}{\dfrac{n_1}{l_1} + \dfrac{n_2}{l_2} + \cdots}$$

式中，n_i 为在复合气体中某种成分的百分比含量；l_i 为个别气体和空气的混合物燃烧的下限(或者上限)。

然后，我们要进行热平衡计算，Q_1 是燃料混合物中形成气体的燃烧热，Q_2 是加热燃烧混合物到所需要温度时的必需热量。如果在 Q_1 大于 Q_2 的情况下，可以认为气动混合物的燃烧可以实现，所要找的温度就是点燃温度。对于加热起始气动混合物到要找的点燃温度所必需的热量，就是为了燃烧气动混合物的比燃耗，因为热力学计算是按照单位的气动混合物(工作物质)。这样的方式确定的燃烧的比能耗是最小的，因为在计算中没有考虑能量损失。

作为例子我们引进了别列亚煤燃烧时的比能耗，这种煤在气动混合物中的浓度 $\mu = 0.5\text{kg/kg}$。

图 20-15 列出了比能耗的热力学计算的参数的结果。在这个温度的范围里，CO 的浓度还没有达到显著的数值，因为在气体燃料成分中存在氢和甲烷。当温度 $T^{\Gamma} = 600\text{K}$ 时，第一种气体的浓度还没有超过燃烧范围的下限。但是根据李-沙达尔规则，总的浓度超过了这个气体混合物的限制，所以自动燃烧条件可以满足(当 $T^{\Gamma} = 550\text{K}$ 时这一数值没有观察到，所以燃烧也是不可能的)。这个计算证明了气体在煤粉气动混合物形成的能量，在 $T^{\Gamma} = 600\text{K}$ 时(气相成分的燃烧热

的数据取自文献[11])，燃烧气体的能量大大地超过了把它由 300K 加热到 600K 的能量，它等于 350kJ/kg。因此，由气体混合物燃烧所发出的热量对加热来说是不够的($T = 300$K)，而碳气混合物新的定量到 600K 时，发出来的燃料气体的数量可以达到，实现煤的气动混合物的自动燃烧工况。由此得出，起始煤气动混合物的燃烧温度是 600K，而未燃烧气动混合物的比能耗为 350kJ/kg。需要考虑到所得到的能耗数值，对这部分气动混合物来说，它可以直接和等离子体相互作用。

在热力学计算中，时间因素是不存在的。在现实的条件下，由于等离子体射流有限的体积，煤粒子在高温区域的停留时间同样受到限制，这时就产生了煤粒子在它被等离子体射流所占住时，煤粒子通过等离子体体积的时间，这就是存在的煤粒子的问题。在图 20-16 列出了利用等离子体煤-3 程序在不同条件下煤粒子加热的结果。

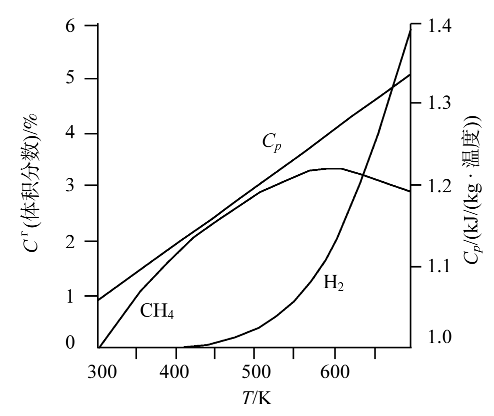


图 20-15　在加热别列亚煤的开始阶段，气态等离子体成分的浓度改变和工质的热容量的关系

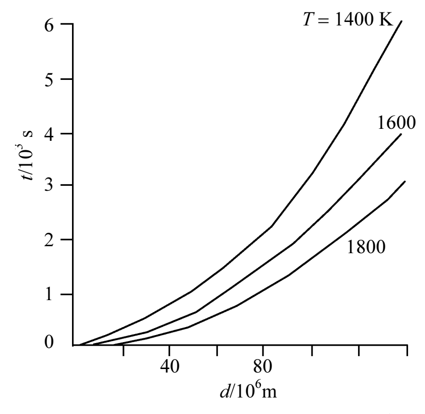


图 20-16　加热煤粒子 300~1000K 和它的直径与气体加热时间的关系

很明显，对于最有代表性的工业磨煤细粉加热时间，甚至于对不高的气体加热时间(大大低于等离子体特征的)。一般是毫秒，这样当煤粒子尺寸到 60×10^{-6}m，加热的时间 1×10^{-3} s 足够了，可以把它们加热到 300~1000K。在气体中，它们的温度等于 1600K。而等离子体射流的平均质量温度在等离子体发生器 ЭДП-212 超过 2500~2700K(取决于它的工况)。射流处在这个温度的等离子体截面不小于 35×10^{-3}m。在热化学准备室的管道中，在它与等离子体相互作用的气动混合物的速度为 20m/s，这样我们可以估计在等离子体射流中，粒子停留的时间为 10^{-3}s，若低于等离子体射流的流动，温度将会下降，而截面将会增加。再计算这个时间，如果温度是 1600K 时(图 20-16)，可以看到在实际的条件下如果考虑了更高的气体温度，粒子就来得及加热到 1000K，根据文献[1]的观察，煤粒子的细化是由于在高温区中等离子体射流热冲击。另一方面应该指出，以上的估计是粒子通过等离子体射流的假设的基础上得出的，而实际上高黏性和等离子体运动速度具有更复杂的特点，粒子的轨迹不是线性的。考虑这些效应，计算就会非常复杂，和实验结果比较，测量粒子加热的时间到悬浮物燃烧的开始，即加热时间+悬浮物的燃烧时间，表明它们仅仅是加热时间的 20%~30%[13]。经过一定的简化，把它运用在我们所讨论的条件中，可以得出这样的结论：工业磨细的煤粉落到等离子体射流中来得及加热到燃烧温度和达到燃烧的条件，它们是根据热力学计算的，也接近于等离子体燃烧的现实情况。

我们探讨时经常遇到的是把等离子体射流引进气动混合物的系统，它们的运动是垂直方向(如图 20-4 上可以看到，在没有分隔板 7 的情况下)。气体射流的瞄准，使得它可以被垂直方向的气流所击穿，也可以用文献[14]中的表达式确定

$$h/d = k(v_c / v_{\text{п}})(\rho_c / \rho_{\text{п}})^{0.5}$$

式中，h 为流经射流喷管到平面的距离，射流是平行于流动的方向；d 为喷管的直径；$k = 2.2$ 为圆形射流；v_{c} 和 $v_{\text{п}}$ 为相应的射流速度；ρ_{c} 和 $\rho_{\text{п}}$ 为相应射流和流动体的密度。射流的直径在截面上表现为是它刚刚完成了自己的转折，而且当它平行于基本流动时就等于 $D = 0.75$h。

这个估计可以表明，等离子体发生器的型号是 ЭДП-212，功率是 100kW，热化学准备时如果内径为 0.25m，那么它的等离子体射流的面积是截面面积的 15%~20%[1]。气动混合物的流量是 1.5kg/s 等于 0.5kg/s 煤和 1kg/s 空气，这时要求等离子体发生器的功率是 80~100kW(这个条件是落在这个截面部分的煤的份额可以燃烧)。这是完全真实的数值，对应于文献[1]中的实验数据。

结　论

上面引进的等离子体辅助加热煤粉火炬计算考虑了实验数据的检验是稳定气动混合物流量的火炬燃烧所必需的，也是能通过热化学准备所必需的，降低等离子体发生器能耗，等离子体喷嘴的气动混合物和煤粉质量浓度μ接近 0.5kg/kg，可以决定它的最佳参数：

(1) 在利用两级喷嘴时，能耗可以降低 2~3 倍；

(2) 气动混合物的流量第二级和第一级之比的最佳关系不超过 2；

(3) 第二级长度应该小于第一级，考虑它是带有引进热化学准备的条件；

(4) 如果喷嘴的计算长度大于现实允许的，就应该预先降低第一级长度到喷嘴长度的 1/3；

(5) 如果对喷嘴的长度没有硬性限制，可以使引进气动混合物的级数多于 2 级。

等离子体发生器降低能耗的最有效方向是增加气动混合物中煤的浓度，这时进入第一级，而把空气引入第二级；当μ增加到 3kg/kg 时，能耗可以降低$\frac{1}{2}$(和$\mu = 0.5$kg/kg 时相比)；第二级长度等于 0.33 时的两级喷嘴长度足够；进一步增加煤粒子的浓度(μ>3kg/kg 时)就导致在第一级出口燃料混合物的浓度降低，同时降低了热化学准备过程的某些稳定性(从燃烧的可靠性的观点出发是允许的)，代替进入第二级的空气，就要提供同样的气动混合物或者是带着这种μ值的气动混合物，而空气进入第三级。在这个热力学计算的基础上，提出了确定比能耗和煤的热化学准备燃烧时等离子体发生器功率。

第 21 章　将等离子体燃烧系统应用于水煤燃料的燃烧

引　　言

研究锅炉设备设计与应用等离子体燃烧煤粉燃料在国内外进行了 20 多年。已有许多的工业系统为大容量的动力锅炉[1]，小容量和中等容量的锅炉也同样得到运用，其中包括取暖系统[2]。

最近很多年，有关水煤燃料的点火和稳定燃烧的工作得到了很大的重视，特别是在有些地区，在水力采煤后积存了大量的泥煤。水煤燃料之所以吸引人，在于它既有液体的特性，又有煤粉燃料的特性，而且可以在当地储备与保存，不需要用管道输送。

21.1　点燃与燃烧水煤燃料的过程特性

现在，在科研和设计工作以及在国内外利用水煤燃料锅炉的工业运行经验的基础上，就可以确定燃烧水煤燃料的工艺过程，同时也可以设计它们运用的设备和部件[3]。这些燃料是准备应用在各个阶段不同变值的煤，为了能完全和有效地燃烧水煤燃料，在锅炉炉膛里必须保证：

(1) 水煤燃料要变成很细的煤粉；

(2) 为了有效燃烧水煤燃料煤粉的雾化射流，就要最大可能地将热送到煤粉的雾化火炬根部；

(3) 最大可能地延长水煤燃料的粒子在炉膛中停留时间。

为了实现上述在大容量锅炉所要求的条件，我们必须利用下述的技术措施：

(1) 利用高效的气动和另外的喷雾器；

(2) 利用高反应性能燃料(液态和气态)或者是低温等离子体进行分流；

(3) 尽量利用加热的鼓风空气(到 400℃)，把它送到火炬的根部。

煤粉的假想系统如图 21-1 所示，这里保证把热送到煤粉的雾化火炬的根部，所以它既有周围的热气体射流，又有在缓慢变化的锥里面煤粉燃料的循环流动。实现上述的技术措施无需很大的锅炉改造，可以在现行锅炉上用典型的蒸汽和热水锅炉，功率可达到 25MW。由于这些炉膛的空间尺寸不大，经常在安排加热空气设备和其他辅助设备时遇到很大困难，所以设计专门燃烧水煤燃料的新型锅炉是比较理想的。

一个有效燃烧低发热量的燃料(树枝、锯屑、煤渣、垃圾等)的方法是旋涡法，这个是由宾克动力机械和弗功电力技术两单位联合设计的。这个方法得到了一致的赞同，而且把它应用在燃烧水煤燃料的小和中等功率锅炉上。

这个方法的本质是在锅炉的炉膛里建立一定的气动空间，最大可能地保证把热传到煤粉的雾化火炬的根部，而且有足够的时间来把水煤燃料的自由煤粉粒子和水滴进行完全的燃烧。

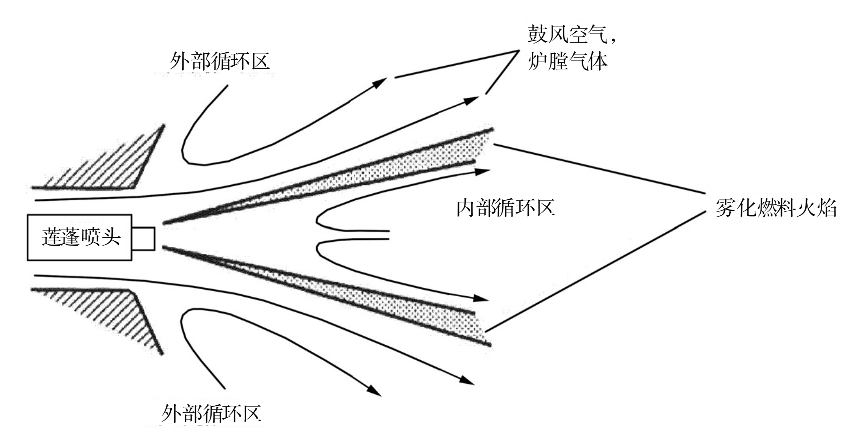


图 21-1　在燃烧水煤燃料时流动的搅拌系统

水煤燃料之所以能达到有效燃烧的效果，在于如下情况：高湿度、高含灰量同时无须补充高活性燃料和无须利用强力鼓风。

最好的燃烧结果是把燃烧重油锅炉 ДКВР6.5/13 转成燃烧水煤燃料的情况下得到的(这个锅炉在卡缅诺夫州的梅卡城)[4]和烧煤粉的锅炉 E1-9 上得到的(卡缅诺夫州的“能源公社”工厂)。

正如上所指出的，燃烧水煤锅炉最重要的是分流和稳定水煤火炬的燃烧。所探讨进一步燃烧水煤的方法是基于图 21-1 系统中的雾化燃料系统。分流和稳定燃烧的实现，需要把高活性的燃料所发出的热引到雾化水煤锥的根部。这个系统的实现可以用两个方案，主要是在分流水煤的喷嘴处安放等离子体点火装置[5~7]。第一个方案利用了前置炉膛里形成的流动，而等离子体发生器是通过前置炉膛的壁引入，等离子体射流是以一定的角度穿向水煤喷雾流，而在它的高浓度区域，射流的温度达到 4000~5000K。在等离子体射流一定参数的关系下点燃水煤。在第二个方案，等离子体发生器是放在莲蓬喷头的中心孔中，等离子体射流能到达雾化燃料火炬的最根部，在内循环区循环，这样就可以加热和点燃水煤。

利用低温等离子体就可以保证在小体积中得到高温及高能的浓度，就可以得

到大量的激活粒子(原子、离子、原子团)。其中，原子态的氧对燃烧过程有影响，甚至于把它少量地添加在氧化剂中(如 0.6%)，就可以降低煤粒子的点燃温度(使点燃温度降低 60%)，同时把它加热到点燃温度的时间减少了 2/3[8, 9]。

21.2　在燃烧水煤时利用等离子体点燃系统

1997 年，在实验平台技术工厂(卡缅诺夫)，大家一致推荐用等离子体点燃与稳定燃烧雾化水煤系统[7]。带着莲蓬喷头的水煤喷嘴燃烧室和给水煤系统是由无功电力技术部门设计的。等离子体点燃系统是由西伯利亚理论与应用研究所设计的。曾经应用第一个方案把等离子体点燃系统运用在喷嘴，也就是等离子体射流横跨火炬的根部。在实验中运用的水煤悬浮体远不是最好的性质：固相的浓度为 53%~57%，灰分为 20%。但是也达到了分割喷嘴和水煤的稳定燃烧，这里面等离子体点燃系统甚至偏了。第一批实验结果允许喷嘴和等离子体点燃系统的基本部件工作到底。曾经在国立西伯利亚工业大学的校园内建设过一个水煤演示设备，并投入实验和生产，它就是用等离子体点燃系统去燃烧水煤。设备包括所有的工业实验必备部件：保护系统、水煤调节供给系统、等离子体点燃系统、调节水供应和气供应系统，带着莲蓬喷头的喷雾系统，利用废热的炉子，这就是除了鼓风设备的所有系统。等离子体点燃和水煤等离子体发生器的技术特性列在表 21-1 和表 21-2 上。两个水煤燃料的试样见表 21-3。

点燃水煤燃料火炬的过程，按照以下顺序：

(1) 启动等离子体发生器，加热马弗废热收集器到温度 600~650℃；

(2) 当达到了莲蓬喷头所必需的温度时，开始供给水煤，其数量为 50~120L/h；

(3) 在点燃了水煤的雾状射流后，就把它的温度提高到 700~750℃，这时等离子体发生器就关闭，水煤靠其自身进一步燃烧，喷嘴中的温度和马弗炉的温度超过 850℃。

表 21-1　等离子体发生器 ЭДП-324 的技术特性

参数	数值
流量/(g/s)或(m^3/h)	3~6(9~18)
弧流/A	100~200
弧压/V	270
功率/kW	45
热效率	0.7

表 21-2　莲蓬喷头的技术指标

参数	数值
水煤流量/(L/h)	150~250
水煤压力/MPa	0.2~0.4
压缩空气的压力/MPa	0.3~0.5

表 21-3　水煤燃料的特性

参数	水煤试样的数值	
	阿布舍夫水	达尔干水
固相的质量份额/%	64.2	62.3
灰分/%	35.2	18.5
粒子尺寸/μm	0~350	0~350
燃烧的最高热值/(kcal/kg)	2916	3128
运动的黏性 81s^{-1}/(MPa · s)	380	356

开始我们进行水煤燃烧，一种是用阿布舍夫水泥渣煤准备的；另一种是由达尔干矿渣煤准备的。等离子体发生器在加热和水煤稳定燃烧的工况下工作稳定。在水煤稳定燃烧的工况下的平均参数列在表 21-4。

表 21-4　稳定燃烧水煤实验的结果

参数	数值(平均)	
	阿布舍夫水	达尔干水
水煤流量/(m^3/h)	0.1	0.1
水煤压力/MPa	0.23	0.24
压缩空气的压力/MPa	0.44	0.45
在烧焦设备中的温度/℃	840	815
相似炉中的温度/℃	830	800
弧流/A	130	130
弧压/V	210	220
功率/kW	27.4	29

工作的等离子体射流利用马弗废热器中的热和稳定燃烧的水煤火炬分别如图 21-2 和图 21-3 所示。

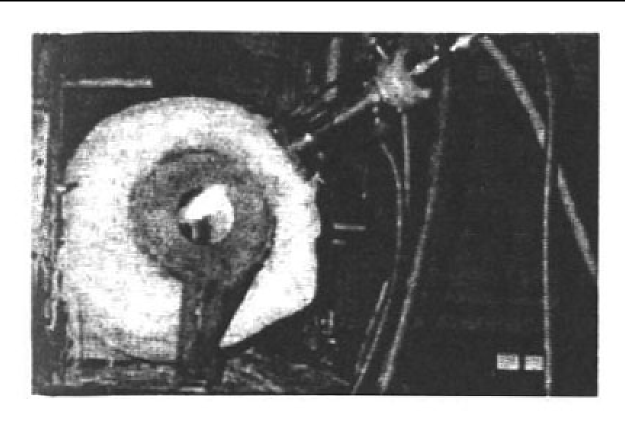


图 21-2　工作在马弗喷嘴中的等离子体发生器

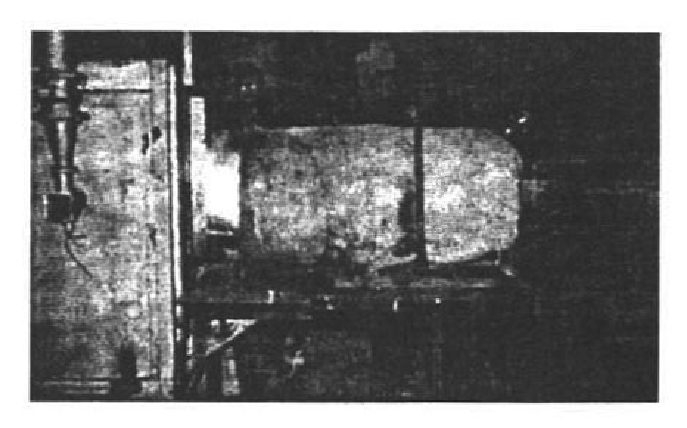


图 21-3　稳定的水煤燃烧火炬

在今后演示设备上，我们为了优化水煤的点燃和稳定燃烧，需要得到这些过程的数值结果。根据在演示设备上实验的结果，我们推荐燃烧与点火用标准系列的水冷锅炉 El-9 3AO(卡缅诺夫)。实验设备的工艺系统包括存储容量为 $30m^3$ 的存储器、带着逆变器 J-100 的灰渣泵、过滤器、阻尼器、带着封闭和调节设备的给水煤回路。锅炉 El-9 上面建立了带着喷头和混合室的燃烧设备，其目的是为了点燃水煤，采用重油或者是等离子体射流。利用可移动的压缩机供给压缩空气，使得雾化的水煤能进入等离子体发生器。在实验过程中采用了两种锅炉点火的工艺，这样才能把它们转化成水煤燃烧：

(1) 借助于重油喷嘴 BM-202 功率为 162~255kW；

(2) 借助于等离子体发生器 ЭДП-324 功率为 30 kW。

点燃锅炉，然后借助于重油喷嘴转向燃烧水煤，实现方式如下：重油点燃是按现成的程序，锅炉炉膛温度达到 550~600℃时，打开水煤的雾化喷嘴，其流量

为 50~70L/h。当温度提高到 700~750℃时水煤的流量增加到 100~120L/h。当温度到 850℃时关闭重油喷嘴，同时增加水煤的流量到 130~150L/h。

点燃后把锅炉转向燃烧水煤也可以借助于等离子体点燃系统，以如下方式进行，等离子体发生器投入工作按现有的程序进行。当锅炉的炉膛达到 200~220℃时，打开水煤的喷雾头，流量为 40~60L/h。当温度达到 600~650℃时，水煤的流量增加到 80~100L/h。水煤的流量逐渐增加，一直到锅炉的炉膛温度达到 850℃，然后关掉等离子体发生器，同时水煤的流量增加到 130~150L/h。

如果水煤的流量达到 130~150L/h，这就意味着已经达到燃料的稳定燃烧，锅炉工作很稳定，它的产热率根据程序可以是 0.5Gcal/h。锅炉的炉膛温度处在 930~990℃，而排气温度是 220~240℃，整个锅炉在燃烧水煤头一批实验的时间是 10 小时，而最大的不间断时间是 3 个小时，这时消耗水煤达 1.5m^3。

El-9 在用水煤工作时的基本参数列在表 21-5。

表 21-5　E1-9 在用水煤工作时的基本参数

指标	数值
水煤流量/(L/h)	130~150
水煤压力/MPa	0.13~0.18
压缩空气压力/MPa	0.16~0.22
炉膛温度/℃	930~990
水在锅炉进口温度/℃	43
水在锅炉出口温度/℃	55
水的流量/(m^3/h)	40
产热率/Gcal	0.5

用不同的方法燃烧水煤实验的经济、生态指标表明利用等离子体点燃系统完全可以在小容量和中等容量的锅炉上应用。不用重油或者其他的高性能燃料去点火和稳定燃烧水煤。这时要求点火的等离子体系统功率要比燃烧重油和其他喷嘴的功率要小。在应用等离子体点燃系统燃烧的工况下，由于改造了锅炉，就降低了运行费用，就可以保证降低燃烧的机械和化学费用，也可以减少排烟中的氧化氮[7, 8]。

21.3　水煤的反应能力与燃烧稳定性

演示设备及现行工业锅炉的实验结果可以说明燃烧水煤的燃料所得到的性质与特点和现存概念的区别。

根据提列金及其学生提出的理论，水煤的燃烧温度及其反应能力与固体相的质量份额、起始煤的悬浮物份额的关系很微弱[10]。但是实验研究的结果和水煤燃烧的锅炉工作实际经验表明，水煤湿度的含量(25%~50%，按质量，正如在起始煤的悬浮物中的份额(变质阶段))对反应能力和燃料的燃烧稳定性有很大的影响。

首先，要建立液体相的蒸发(水)的传热与传质的过程，它必须增加加热和煤粒子热解的时间，这存在在雾化燃料的每一个水滴中。从另外一方面，还必须考虑以下的事实；利用压缩空气雾化水煤的工况时，压缩空气或者是蒸汽或另外的反应剂过热时，就可以形成尺寸为 50~60μm 的水滴。而煤粒子在水煤中的份额(30%或更多)就超过了上述的尺寸。燃料混合物高速流动，喷嘴的喷管高速流动(超过 300m/s)，就保证了液相和更小的煤粒子从大粒子表面脱离，这是雾化水煤的结果，在炉膛的空间就存在着水煤的水滴，它们有几十分之一的很细煤粒子(70%，按质量)，还有个别的纯煤粒子，尺寸为 50~100μm 或更多。根据我们的看法，水煤的燃烧过程应该是两个相互对立，又相互联系的过程。

这个过程的第一个成分是基于按质量 30%的“纯”煤粒子，其尺寸为 50~60μm，它们是按煤粉燃烧的规律点燃和燃烧[11]。由煤粉燃烧的理论知道，煤中的悬浮物会对点燃和燃烧固体燃料有本质的影响。

第二个部分是和水煤雾化水滴的存在关系，它们的含量浓度是几个、几十个和几百个细煤粒子，点燃和燃烧它们时有大量液相参加，它们中的一部分对氧化碳反应的催化作用起了显著的影响。上述过程的理论是由捷列金在文献[10]中提出的。

因此，水煤活化性质及燃烧的稳定性是取决于在原始煤中悬浮物的含量，及粒子的尺寸，同样也取决于参加水煤中液体相的数量。

结　　论

国内外正在研究解决生产、运输、保存及燃烧水煤的问题，其研究历史已多于 40 年。最大的进展是水煤在动力工业的大功率锅炉设备中的运用[3]。在热能动力，在小型和中等功率的锅炉上，在炉子及其他地方还存在着水煤的点燃及燃烧稳定性问题。从远景看，这个问题的解决要依靠应用等离子体点燃系统。

利用等离子体点燃系统就可以不要第二次高能燃料，这就简化了动力设备的系统。等离子体点燃系统取决于具体的条件，可以应用在燃烧工况下或者是对水煤的点燃和燃烧，这样就可以改善设备的经济与生态指标。

第 22 章　借助等离子体化学产生纳米材料涂层的铸型和砂芯来提高铸件的品质

20 世纪 80 年代，在朱可夫院士的领导下，开始研究用等离子体化学合成的超细粉末(这些粉末粒子的尺寸不超过几十个纳米，所以有时候称它们为纳米粉)制成涂层，一直到现在还在使用。这里的超细粉末是由不同的化学物质组成的(氮化物、氰化物、硼化物、氧化物等)，而这些超细粉末的涂层在铸造生产中可以改善和提高由黑色金属、有色金属及其合金制造的铸造件的质量和物理化学性能。这些工作是在生产的条件下进行的，已经发表了大量的报道实验-工业化研究的结果的文章，并得到 20 多个作者发明的国家证书和俄罗斯专利。借助纳米材料提高冶金部件的品质的结果，可见文献[1]~[5]。

关于如何得到超细粉末的等离子体化学合成法的工艺和设备以及它们的性质，在文献[1]中有详细的描述。需要指出一点，根据许多文献，纳米材料是一种超细晶的晶体或者是非晶体形成的产物，它们的尺寸不超过 100nm。在它们表面层和体积中的尺寸是和原子尺寸相比拟的，因此纳米状态下的材料具有的奇特物理特性和同样化学成分的整体材料的特性完全不同。在一定程度上，这些特性可以影响由它们所在的产品的品质。

微粒的物理特性不同于同样成分的整体材料的特性，这是法拉第在 1856 年研究金属的胶体粒子时发现的。

下面我们将叙述应用纳米材料涂层来防止铸件“起皮”，过去防止和降低钢和铸铁铸件表面“起皮”的方法是在各种铸件砂型和铸件芯棒表面上涂漆。“起皮”是一种和铸件的表面紧密地连在一起的表皮，它是由砂型材料(石英砂)和渗漏物质组成的，根据它们的特点可以分成 3 类[6]：①机械的——渗漏物质是金属，它们渗透在砂型的小孔中；②化学的——氧化金属渗漏物质的砂粒和造型材料相互作用；③热的——仅由造型材料形成，而无需铸件材料参加。铸造生产中铸件的缺陷是起皮，占其铸件量总份额的 50%[7]。尽管采取了防范措施来减少形成起皮(这主要是靠在铸型和铸造棒芯的表面涂上一种防止起皮的漆)但是钢和铸铁铸件的表面经常因为有了缺陷而失败。去掉起皮是耗费很大的工作量(去皮、清洗)，因为它要运用专门的工具、且有很大的工具消耗、金属的损失，而且恶化了生态环境，并容易导致去皮工受外伤，因为去皮工一定要应用振动的去皮工具，在机械制造工厂中就必须要有专门的去皮工段和车间。

现在我们讨论应用难熔纳米化学混合物(碳化物、氮化物、氰化物等)作为反起皮涂层的材料，正由于它的应用，在很大程度上甚至完全可以在机器制造和其他技术用途的钢和铸铁铸件表面上防止起皮的形成。在利用这种涂层的时候，既提高了清洁程度并改善了铸件表面的品质，也防止形成气泡，这实际上就消除了运用振动去皮的工作，还有与之相联系的很多的工作是，其中包括生产电液压振动泵，并改善了劳动的卫生条件与生态环境，除此以外还可以防止产生在铸件体积和表面裂缝。特别对于一些复杂形状的铸件，它们往往是既有厚壁又有薄壁，在它们的结合部由于晶体化时的不均匀性以及大结晶与微结晶的结合就形成了内部应力[8]。引进纳米作为防止起皮的涂层可以保证它具有高的沉淀稳定性，这是因为极细粒子的布朗运动(这个现象还是爱因斯坦解释的[9])，防止了液体涂层在长的支撑件上的按比重的分层，使液体涂层具有很高的穿透和分散能力(比已知的其他防止起皮的方法要降低 7/3~1/2)，这种效应是在铸件和芯棒单层涂漆时所产生的[10]。

这种涂层在碳钢铸造中得到了实际应用，并申请了几个发明专利，其中[11]就有这种涂层；含纳米的氰化钛 $Ti_xC_yN_z$，16%~30%未水解的硅酸乙酯；2%~3%稳定在聚乙烯醇缩丁醛；8%~12%丙酮，55%~74%乙基酒精和 35%~40%石英粉。很高的防起皮效应是应用了含有碳化硼 B_4C、氮化硼 BN、碳化硅 SiC、氮化硅 Si_3N_4 以及氰化钛 $Ti_xC_yN_z$，这些都在文献[12]中有描述。如按照 CO_2 工艺过程改性涂层的组成，含有 14%~18%纳米 SiC(以及 4.3%~4.5%聚乙烯醇缩丁醛和 77.5%~81.7%的溶剂 646)，就可以防止在叶片铸件上的起皮，这在造船工厂用 25 号钢制造四叶片螺旋桨(叶片外直径为 470mm，高度 150mm，毛重 20kg，净重 13kg；涂层平面的一面面积为 0.045m^2，两面面积为 0.18m^2)得到应用。在铸造这种叶片时，铸型上涂满了工厂漆，起皮在叶片两面的厚度是 12~15mm，而当涂上改性了的纳米 SiC 时，所占到的工作表面(涂漆面积为 0.052m^2)芯棒是按 CO_2 工艺过程生产的，在 25 号钢的铸件中形成了直径为 130mm 的孔，其高度为 127mm，用振动泵的时间和劳动量缩短了 2/3。

为了在涂层中减少涂层的消耗，同时还要保证极高的“反起皮”效应，需要进一步确定纳米涂层的成分。这样就可以由既不贵又无缺陷的 Al_2O_3 纳米材料来满足[13]，在涂层的数量是 1.4%~3.0%。研究表明它们在浇铸 40Л 钢、45Л 钢、110Г13Л 钢、110Г13Х2БРЛ 钢等复杂异形的铸件时有极高的防起皮效应[14]，清洗的劳动量减少了 90%~95%。例如，我们要把防起皮剂涂层的成分(这是在标准的车间设备上能用标准的仪表控制它们的质量，同时又按标准的方法来生产)，它们是在克拉斯诺牙尔斯克重型机械工厂生产行车的机械制造工厂铸造车间按 CO_2–过程生产砂芯：

(1) 它们最高的防起皮能力的涂层，对钢铸件来说：60.7%的刚玉白漆；38%

的聚乙烯醇缩丁醛漆(是用聚乙烯醇缩丁醛溶解在溶剂646中)；1.3%的纳米 Al_2O_3；

(2) 为浇铸铸铁的铁水防起皮涂层。为了制造涂层，应用了标准的水溶石墨粉，还添加了水和纳米 Al_2O_3，得到的结果：66.9%潜晶石墨；1.9%银色石墨；1.8%造型黏土；0.4%上浆；1.8%亚硫酸盐-发酵的酒；24.2%造型剂；3.0%纳米 Al_2O_3。

用在标准漆的工厂，它们的基本成分，如果说有一点区别的话，每一个其中的元素都含有一定数量的纳米 Al_2O_3。

它们的应用结果(见表 22-1)是减少铸件表面在形成铸芯时的起皮。防起皮的涂层在铸芯的表面上用刷子涂上的，1m^2 涂层面积所需的纳米 Al_2O_3 的数量大约是 25 克，这不仅消除了去皮和清洗的操作，而且可以去掉在铸芯棒涂漆中所需的标准漆、电动打棒芯的操作。这个在工厂一年里涂漆的工作进行得很顺利。

表 22-1　防起皮涂层的成分对钢和铸铁铸件起皮的影响

钢和铸铁铸件的名称和排号	铸件的毛重和净重	铸芯的数量	标准防起皮涂层的漆		标准防起皮涂层带添加物纳米 Al_2O_3	
			铸芯工作表面涂漆的总面积/m^2	铸件起皮损伤的面积(m^2)：铸芯涂漆的面积(m^2)/%	铸芯工作表面涂漆的总面积/m^2	铸件起皮损伤的面积(m^2)：铸芯涂漆的面积(m^2)/%
不动的装甲钢 110Г13Л	3.0/2.1	1	3.12	1.15/37 (起皮厚度到 9mm)	3.12	0 (无起皮)
齿轮环∅3.66m，钢 45Л3	18.42/12.20	8	1.94×8 = 15.528	到 1.5/7.79(形成辐条的曲线面积；厚度到 3mm)	1.5	0 (无起皮)
浇铸阳极的钢模铸铁 СЧ15	1.08/1.08	1	1.0344	1.0344/100 (起皮到 6mm)	1.0344	0 (无起皮)
为了浇铸正方钢锭车的钢模，重量 0.25t，铸铁 СЧ15	0.445/0.400	1	0.878	0.878/100 (起皮到 3mm)	0.878	0 (无起皮)
为了浇铸六方锥形钢锭车的钢模，重量 1.8t，铸铁 СЧИ	2.860/2.576	1	4.5	4.5/100 (起皮到 3mm)	4.5	0 (无起皮)

在 П 型盒子中浇注 35Л 钢，而且按 CO_2 过程生产且不涂漆，这样的实验结果表明在表面存在金属化的起皮，它的厚度在缝中达到 13mm；在电刚玉上所涂的工厂漆(粒子尺寸为 50μm)在振动后表面的清洁度根据粗糙度的估计数量为 $R_z = 720\mu m$，这时候所涂的漆含有纳米 TiCN 没有起皮，而粗糙度减小(2.25 倍)到 $R_z = 320\ \mu m$。为了确定纳米材料的作用，从铸件的表面去掉粗糙层并把它放在硫酸里，然后将得到的沉淀物过滤，同时用光学显微镜观察。这时确定个别沉淀物具有的多孔渣皮是由烧结的砂组成和化学起皮的特点一样。这证明了在其中的纳

米粒子可以预防液体金属渗透到造型混合物的细缝中。

降低起皮的工作可以借助于含有纳米 Al_2O_3 的防起皮涂层，这项研究是在阿尔-马特重型机械制造工厂进行的。这里在铸芯上涂漆就可以防止在由 45Л 钢制成的铸件“齿轮箱”和“地滚”及 35Л 钢制成的铸件上起皮。

纳米材料同样成功地应用于耐火漆[15]，把它涂在金属(硬型的)铸件的工作表面上，它们的作用正如在泥土中一样，它可以防止液体金属和铸件表面在浇注时发生的相互作用。利用纳米材料生产硬漆的缺点是，在浇铸铝合金的零件时，因为它也含有耐熔成分，如白粉 $CaCO_3$、二氧化钛 TiO_2、二氧化锌 ZnO_2，它们都有很低的熔合性能，根据粒子的大小它们会在金属复合时导致分层，这首先要求在涂层过程中借助于喷枪经常搅拌。此外，某些元素的大粒子不能牢固地和涂漆表面结合在一起，所以在浇注耐熔涂层时，要把这些地方不断地周期性涂上硬漆，在硬漆表面所涂的这种漆是具有“各种厚度的”，因此，在铸件表面呈现了不均匀性，这就不仅仅使铸件的产品形式变坏，而且铸件表面的几何形状对它的工作性能也有影响，因此这些表面的存在降低了运行指标。

这种情况经常发生在浇铸 АЛ9 合金的复杂形状铸件时——三叶片的船用螺旋桨，直径 240mm(根据螺旋桨的外沿)。模子是由两个半边、在水平面带有复杂曲线的起模器，平面是对着叶轮的，轮毂是在下面的半模型形成的，在离螺旋桨模子比较远的地方起模时遭受到很大的磨碎作用，所以对于螺旋桨的基本要求是保证它的运转特性，也就是所得到的叶轮要有一定的断面厚度，它们在过渡处轮毂的厚度为 100mm，同时在外周边要减少到 2mm。验收的重要标准是叶片要严格地限制压差，因为这个数值影响着叶片厚度的不均匀性。在生产模型涂层时我们利用了纳米 Si_3N_4(3.92%质量)、ZnO(5.88%)、Na_2SiO_3(11.76%)、水玻璃。纳米粒子的高融合能力可以防止油漆的分层。此外，由于纳米粒子和模子表面的粗糙度尺寸相比拟，就提高了它们之间的黏合能力，而且也可以在较大的氧化锌粒子之间填补了空白，这就保证得到更加均匀的涂层。在 300 个铸件螺旋桨脱模时，纳米 Si_3N_4 保证了涂漆层的强度。同时铸件表面的清洗效率提高了 1.6 倍，表面的粗糙度从 34μm 减小到 21μm。在利用工厂漆的情况下(ZnO5.0%，$Na_2SiO_3$2.0%，其他是水玻璃)，一次性涂层强度保证 120~140 铸件模的拆卸。浇铸 АЛ2 和 АЛ4 合金表明了这种漆，类似的结果是在不拆卸模子(很重的锥形零件重 25kg，高度 0.4m)时进行的。

应当指出用另外的方法得到的纳米材料对零件的特性也有正面的影响，因此可以说纳米的性质不取决于所得到的方法，只取决于它们的小尺寸。

第 23 章　研究强脉冲高频场和金属及合金的相互作用

20 世纪 80 年代末，在朱可夫的倡议和领导之下，曾经开始了在实际应用领域中，用强高频场对金属(钢)的增强研究。从优化结合材料的强度和塑性的观点来看，表面增强钢的强度是提高机械工作寿命的最好方式。在 80 年代，利用密集能量源去增强钢的强度的手段——有激光的、X 射线的、电子的、离子的[1~3]、等离子体的、高频场的[2,4~6]——而且都得到了广泛的应用。

机械部件的表面层的快速加热和随之而来的自冷却，自冷却是由于热量传导到金属材料的深部引起的，从而导致形成微晶结构和表面硬化(高达 4000MPa)，同时金属的基本质量还保持在应有强度和塑性的水平，这就是湿状态热轧的特点。上述的方法中，最有前景的表面增强是在电子束脉冲[3]和高频脉冲电磁场[7]加热后立即淬冷。这种方法和其他方法的差别在于能量的供给是在表面层的全部体积里，同时加热速度不取决于材料的传热性质。强大的工业高频发生器和在局部加热的方法可以保证在表面层输入能量达到 10^9W/m^2，这就是在高频淬冷方面引起很大兴趣的原因，特别是在最近几年[8~10]。

以前设计的低频(⩽10kHz)感应加热系统的特点[11~12]是表面层淬冷同时而又带加热频率(⩽1MHz)，它不能和激光电子束在热加工的方法上相竞争，首先是因为在表面层上只能供给低功率密度的能量(10^7W/m^2)。

那时已经清楚当加热到淬冷温度时，生长晶核的动力学主要是靠 $T_{\text{кон}}$ 和在奥氏体范围内维持表面的时间 τ_{A}。

高频脉冲淬冷法的有效性和通用性是取决于下述的特点[12,13]：

(1) 仅仅是材料的一部分在进行改性；

(2) 自动淬冷工况就消除了外部淬冷环境的必要性；

(3) 不需要特别考虑表面状态，也不必考虑损伤；

(4) 由于作用时间很短，也无须考虑对整个加工件的加热；

(5) 是高生产效率的过程，而且很容易进行过程自动化，在 C 表面体积层供热密度的性质是在高比功率的条件下进行的，所以在接近于金属的熔化温度时它就能进行淬冷，在同时形成增强相位的时候也补充地提高了它的强度和黏性，降低了晶粒的尺寸。

高频脉冲淬冷法的缺点是对感应器和加工零件的相对位置非常敏感，这容易产生表面阻抗的变化。这个缺点也可以应用专门的磁通管以及感应器的结构来解

决，主要是为了在加工区里面的强磁场比较均匀。

应用高频脉冲淬冷的方向可以分成两个：

(1) 在增强为主要性质的时候，要考虑尺寸因素(如对印章、样规、测量工具等)。对这些零件要求的增强层的厚度不超过几十个微米，这就决定了在加工过程中应用的高频发生器的频率要多于 10MHz，功率为几千瓦[10]。

(2) 基本的运行要求是在于提高工件的工作寿命，因为它们在工作中容易磨损。如各种齿轮、轴、轮子、轴瓦等。这里增强的特征深度是 1~3mm。达到相应的趋肤深度需要运用的高频发生器频率为几兆赫兹，功率为几十千瓦。

计算高频脉冲淬冷的数学模型目前还处在设计阶段，因为过程取决于多种因素，包括使用介质的多成分、整个过程的动力学性质。高频脉冲淬冷的实验研究也尚处在积累数据和总结阶段。

建立高频脉冲淬冷过程的方程，目的是为了得到纳米材料的必需性质(相位成分、增强深度、晶核的分散度等)。没有动力学、加热冷却力学和相位结构在纳米材料中转化的知识，是不可能建立物理数学方程组的。直接实验这种过程的复杂性决定了有必要去探讨计算机实验的方法，这样才能解决上述问题，这就要求首先发展足够可靠描述上述过程的物理数学模型。一般来说，这个方程组包括了热的、力学的、结构的现象以及它们的相互关系[12~15]。

热方面的问题包括加热纳米材料的体积热源，感应涡流中的焦耳损失以及在停止高频场之后纳米材料的冷却。结构方面的问题，是发生在纳米材料加热或冷却的时候，关键在于模拟结构相位转换过程的动力学。这些描述热和结构过程的方程近似于致密介质，是互相耦合的，还要找出潜热的方式，而它们又是正比于转化的速度。问题是在力学方面，计算发生在纳米材料加热或冷却时的应力。这些数值和符号是被热动力学和结构相位转换动力学所决定的。我们在这里不探讨高频脉冲淬冷的力学方面，高频脉冲淬冷的特殊性主要集中在热方面，这里要求准确的计算在热相互作用区的能量流密度的分布[8~20]。

我们既要从理论又要从实验应用方面研究高频脉冲淬冷，现在让我们基本概括如下。

23.1　过程的模拟

首先，提出适用于在钢的表面层的二维热的、电磁的和结构相位过程的模拟，当它们在强脉冲高频场纳米改性时，这里包括有部分的微熔介质[21~29]。局域的高频脉冲加工样品的系统和模拟计算的范围(图 23-1)。

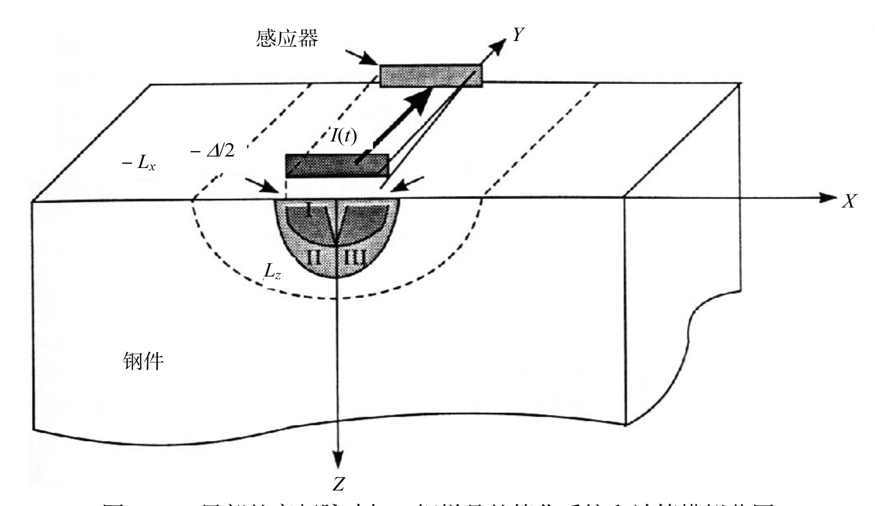


图 23-1　局部的高频脉冲加工钢样品的简化系统和计算模拟范围

Ⅰ. 进行基本相位转变过程的范围；Ⅱ. 电磁能耗散的范围；Ⅲ. 加热的范围；
$\varDelta$，感应器工作部分的宽度；I，感应器带角频率 ω 的电流

过程的热导和电磁学方程具有以下形式：

$$\rho(T)C_p(T)\frac{\partial T(x,z,t)}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\lambda(T)\frac{\partial T}{\partial x}+\frac{\partial}{\partial z}\lambda(T)\frac{\partial T}{\partial z}+I_{\text{em}}(x,z,t)+I_{\text{ph}}(x,z,t) \quad (23\text{-}1)$$

$$\frac{\partial}{\partial z}\sigma^{-1}(T)\frac{\partial H_z(x,z)}{\partial x}-\frac{\partial}{\partial z}\sigma^{-1}(T)\frac{\partial H_x(x,z)}{\partial z}=-i\omega\mu_0\mu(H_{\text{eff}},T)H_x(x,z) \quad (23\text{-}2)$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\sigma^{-1}(T)\frac{\partial H_z(x,z)}{\partial x}-\frac{\partial}{\partial x}\sigma^{-1}(T)\frac{\partial H_x(x,z)}{\partial z}=i\omega\mu_0\mu(H_{\text{eff}},T)H_z(x,z) \quad (23\text{-}3)$$

解方程式(23-1)~式(23-3)，带有热源和 I_{ph} 分量，它们考虑了相位和结构变化的热效应，和边界条件一起决定了在脉冲电流作用的任何一个时刻的温度分布。在冷却阶段，仅仅需要热导方程式(23-1)在 $I_{\text{em}}(x,z,t)\equiv 0$ 。

在钢样品表面的磁场强度实际值由下式表达：

$$H_{\text{eff}}(x,0)=\sqrt{(\psi_1^{\ 2}+\psi_2^{\ 2})}=H_{\max}\left[1-\left(2x/\Delta*\right)^4\right] \quad (23\text{-}4)$$

对于亚共晶钢，碳在渗碳开始的浓度 $<C>_0=6.67\%$ (质量)，晶核的平均尺寸或者是它们的有效半径 R_{gr}；珠光体成分平均层间距离 d_{p}。它们是在加工塑性碳素体结构，在钢里面碳的平均浓度 $<C>_0$ 所提出，所有的其他参数都是通过质量守恒方程来得到。

饱和碳的奥氏体是由不定场的扩散方程来确定

$$\frac{\partial C(r,t)}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial r}D(C,T)\frac{\partial C(r,t)}{\partial r}, \qquad 0\leqslant r\leqslant\frac{d_{\text{ЦеМ}}+d_p}{2} \quad (23\text{-}5)$$

对渗碳板的中心对称条件下的材料平衡，根据碳在珠光体范围内的材料平衡方程具有以下形式

$$\left.\frac{\partial C(r,t)}{\partial t}\right|_{r=0}=0 \tag{23-6}$$

$$\frac{f^{\gamma}(t)}{h^{\gamma}}\int_{d_{\text{цем}}/2}^{d_{\text{цем}}/2+h^{\gamma}}C(r,t)\mathrm{d}r+f^{\text{цем}}\left[C^{\text{цем}0}-C^{\text{цем}}(t)+\frac{2}{d_{\text{цем}}}\int_{0}^{d_{\text{цем}}/2}C(r,t)\mathrm{d}r\right]=f^{p0}<C>_{0}$$

熔解了珠光体以后，在钢的晶核生长的过程包括进一步奥氏体的增长，这是由于其他的亚共晶铁素体的存在和碳按体积的扩散过程。

围绕着过去珠光体核的奥氏体层增长方程和在奥氏体中碳的扩散(考虑核的轴对称性质)可以写成

$$\frac{\mathrm{d}f^{\gamma}}{\mathrm{d}t}=\frac{D(C,T)(f^{\gamma})^{2/3}}{R_{\text{gr}}a_{0}}\left[1-\exp\left(-\frac{L_{\alpha\to\gamma}(T-Ac_{1})}{RTAc_{-1}}\right)\right] \tag{23-7}$$

$$\frac{\partial C(r,t)}{\partial t}=\frac{1}{r^{2}}\frac{\partial}{\partial r}r^{2}D(C,T)\frac{\partial C(r,t)}{\partial r},\qquad 0\leqslant r\leqslant R^{\gamma} \tag{23-8}$$

考虑了在所有层内的热导方程，通过 I_{ph} 转变的潜热的“流”函数，扩散相位转变的动力学方程式：

$$I_{\text{ph}}=-\rho\left(L_{\text{цем}}\frac{f^{\text{цем}0}}{<C>_{0}^{\text{цем}}}\frac{\mathrm{d}C^{\text{цем}}}{\mathrm{d}t}+L_{\alpha\to\gamma}\frac{\mathrm{d}f^{\gamma}}{\mathrm{d}t}\right) \tag{23-9}$$

式中，$L_{\text{цем}}$ 和 $L_{\alpha\to\gamma}$ 是分解渗碳和奥氏体过渡的潜热。

式(23-1)~式(23-9)的整个方程组描绘了热的、钢表面层的扩散动力学过程，这对加热和淬冷钢都适用，这个方程组在每一步迭代时都会用有限差分法近似求解。利用非显系统 $\omega=\{x_{i},z_{j};i=-N_{x},\cdots,N_{x},j=0,\cdots,N_{x}\}$ 带着环节 $N=N_{x}\times N_{z}=50,\cdots,100\times50,\cdots,100$ 带着收缩网格。每一步空间网格的数值为 50~100μm，时间网格是 0.1~4ms，这取决于加热速度。第一个核的内部环节数目为 20~30，可变步长数值为 0.01μm(对于渗碳板)~0.5μm(对于珠光体球)。在计算中不变的是：工作频率 f=440kHz 和 45 号钢的热物理性、磁性、扩散性，其他的物理性质以及钢的起始结构和成分。t_{imp} 为脉冲长度，P 为在脉冲工作时间的平均能流，$\varDelta$ 为感应区工作的宽度。它们作为基本的进入参数，由已知钢加工的工况决定。

扩散动力学转变的数值模型结果是以表面(z=0)按钢表面的厚度，其中心截面(x=0)。在表面上发出的能量流的分布(a)按表面和(b)按深度，钢的表面层在用高频脉冲法加热时，其功率 P=20(1)和 P=100(2)kW/cm^2，工作区的宽度 $\varDelta$：1.5(a)、3(b)和 4.8(c)列在图 23-2 上。基本的发热集中在 $|x|<1.1(\varDelta/2),z<\delta_{0}$ 区域内部。

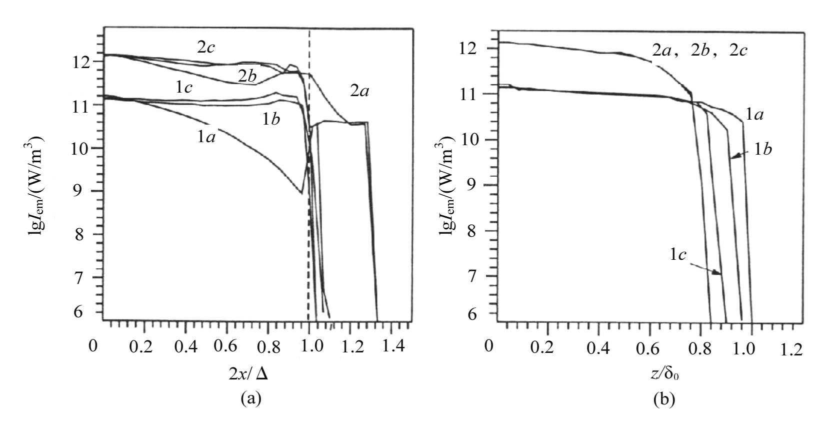


图 23-2　感应加热高频脉冲时表面能量功率的分布

(a) 按表面；(b) 按深度

比功率 P=2×10^8(1)和 10^9(2)W/m^2 工作区的宽度 Δ(mm)：1.5(a)、3.0(b)、4.8(c)

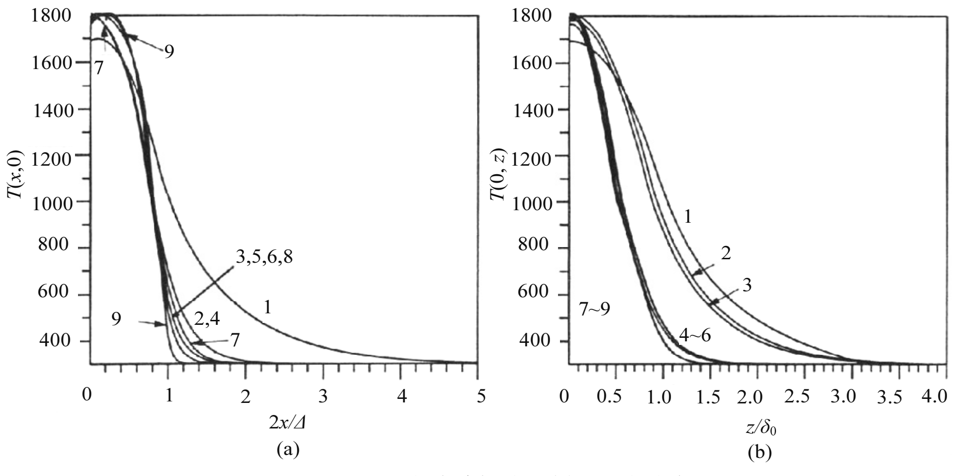


图 23-3　最大脉冲加热时刻的温度分布

(a) 表面；(b) 钢层的厚度

比功率 P=2×10^8(曲线 1~3)、5×10^8(4~6)和 10^9(7~9)W/m^2 时的 Δ(mm)分别为 1.5(曲线 1,4,7)、3.0(2,5,8)、4.8(3,6,9)

相应于这个能量的发出，在表面的温度分布(a)、在钢层按厚度的分布(b)在最大脉冲加热时比功率 P=20kW/cm^2(曲线 1~3)、50kW/cm^2(曲线 4~6)和 100kW/cm^2(7~9)kW/cm^2，列在图 23-3 上。Δ(mm)等于 1.5(曲线 1,4,7)，3(2,5,8)和 4.8(3,6,9)。

由图得到，在中心区加热，对于工作区的感应器实际上进行的是绝热过程，当把热从最大的能量区引出时，这部分热量不大。在感应器截面以后的区域，加热温度为 300~400℃。由中心区向其他方向的传热(对流和辐射传热在所有的研究情况下不大)仅仅是在很大地减少脉冲功率和减少了作用的表面积时才开始影响

到加热的动力学。比较图 23-2 和图 23-3 可以看到，由于扩大了区域，这里钢已经不具有磁性了，因此，出现了最大能流的“外部区域”，同时也增加了磁场深入的深度。温度按层厚度分布和其他工况参数的关系[图 23-3(b)]带有复杂的性质，降低脉冲功率就会导致传导热损失，这和焦耳热相比，增加了加热阶段的时间一直到 T_{max}=1700~1800K，同时也增加了磁场进入的深度。结果在同样的深度 $z=\delta_0$、同时去掉脉冲的时候，温度提高到 500K(当 P=50~100kW/cm^2)或 1100K(当 P=20 kW/cm^2，比较图 23-3(b)的曲线 1~3 和 4~9)。

在所有计算区域的点上，分解渗碳的动力学，加热到超过 Ac_1，可以由图 23-4 中的曲线得到。在“斑点”的中心，渗碳分裂的动力学是 P=10kW/cm^2(a)、30kW/cm^2(b)。曲线 1 相应于含自由碳 $C_{цем}$，曲线 2——加热 T-Ac_1。在发生分解渗碳的范围内的温度随着能量分泌的强度 P 而扩大：当 P=30kW/cm^2 时分裂的最后温度达到 Ac_3+200℃，甚至还更高(温度 Ac_3 对应于虚线)，当 P 降低 $\frac{2}{3}$ 加热时不超过 50℃。很清楚，当加热速度 V_H 高于 1000K/s 时，这个偏离在钢中的相位转换平衡条件可以看到。这时，进行的计算是在 P<10kW/cm^2(当 V_H=10^{4}K/s，见图 23-4(a))，给出逐渐接近的渗碳分裂的最后温度，趋向 Ac_3 带并保持在 V_H>1000K/s。

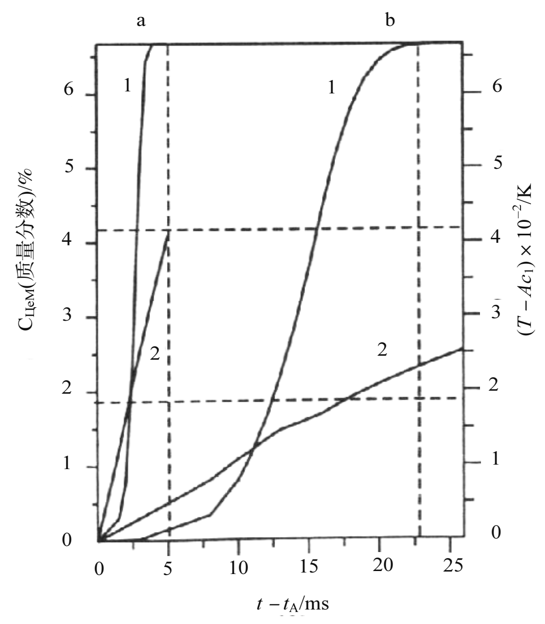


图 23-4　在斑点中心渗碳分裂的动力学

考虑两个工况：P=2×10^{8}W/m^2(a)，P=3×10^{8}W/m^2(b)W/m^2。曲线 1 表示在渗碳板区域碳的浓度($C_{цем}$)，超过自由态；曲线 2 表示加热 T-Ac_1

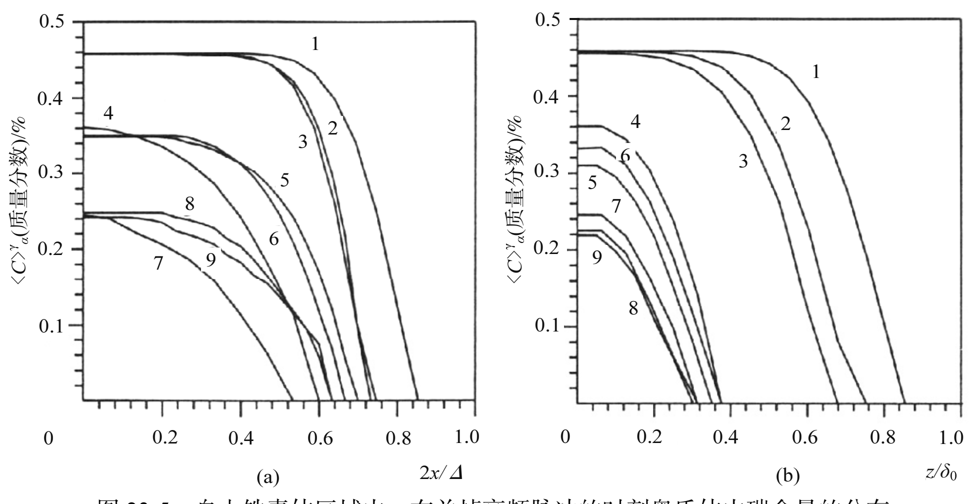


图 23-5　自由铁素体区域内，在关掉高频脉冲的时刻奥氏体中碳含量的分布

(a) 在表面；(b) 按钢层厚度，曲线的标号同图 23-3

图 23-5 表明，在过去铁素体内部结构的范围内，在关掉高频脉冲的时刻，奥氏体中碳含量的分布，这里绘出了 $\langle C\rangle_{\alpha}^{\gamma}$ 在中心达到最大允许的加热温度 $T\big|_{x=0,z=0}=1800\text{K}$ 时刻的剖面。很显然，当提高了完全均匀奥氏体加热区的速度，随后就减少直至完全的消失。如果当 P=20kW/cm^2 时，当这个区域表面的宽度接近 0.4~0.5 感应器工作区域的宽度时，中心截面的宽度为 0.2~0.4，那么 $\delta_0 \approx (0.16-0.32)\,\text{mm}$；如果增加 P 到 50~100 kW/cm^2 时，均匀奥氏体的 $K_{均匀}$ 最大均匀程度不超过相应的 78%和 56% ($K_{均匀}=\langle C\rangle_{\alpha}^{\gamma}/\langle C\rangle_0$)，同时很大的缩小了奥氏体不均匀区域的尺寸。

在图 23-6 上列出了在过去珠光体范围内(曲线 p)和结构外的铁素体(曲线α)碳浓度分布，表面(a) (c)和沿着钢层厚度(b) (d)都是在切断高频脉冲的时刻(曲线标号 *h*)和冷却以后(曲线标号 c)。在表面碳含量的分布对应于两个时刻——关掉脉冲的时刻($T_{\max}$=1800K)和整个层冷却到低于相位转换点开始的时刻($T_{\max}$=1000K)。为了明显起见，在带有 100%分离渗碳的区域里[也就是在坐标(x,z)范围内，$\langle C\rangle_{\alpha}^{\gamma}$>0]这里代表的是含碳的计算数据，记在围绕着过去珠光体的范围内的铁素体区域，$\langle C\rangle_{\alpha}^{\gamma}$，又在珠光体本身的范围，这是由在晶核中碳的质量守恒条件得到的。珠光体分离的高速度对应于加热的高速度，把它和珠光体分离区的尺寸相比，这就导致过渡区域的长度不太大。同样计算也表明，过渡区域的长度随着加热强度的降低而增加，同样的计算，根据远离表面的程度一般不超过 200~250μm，也是在切断脉冲的时刻，在所研究的功率范围之内。

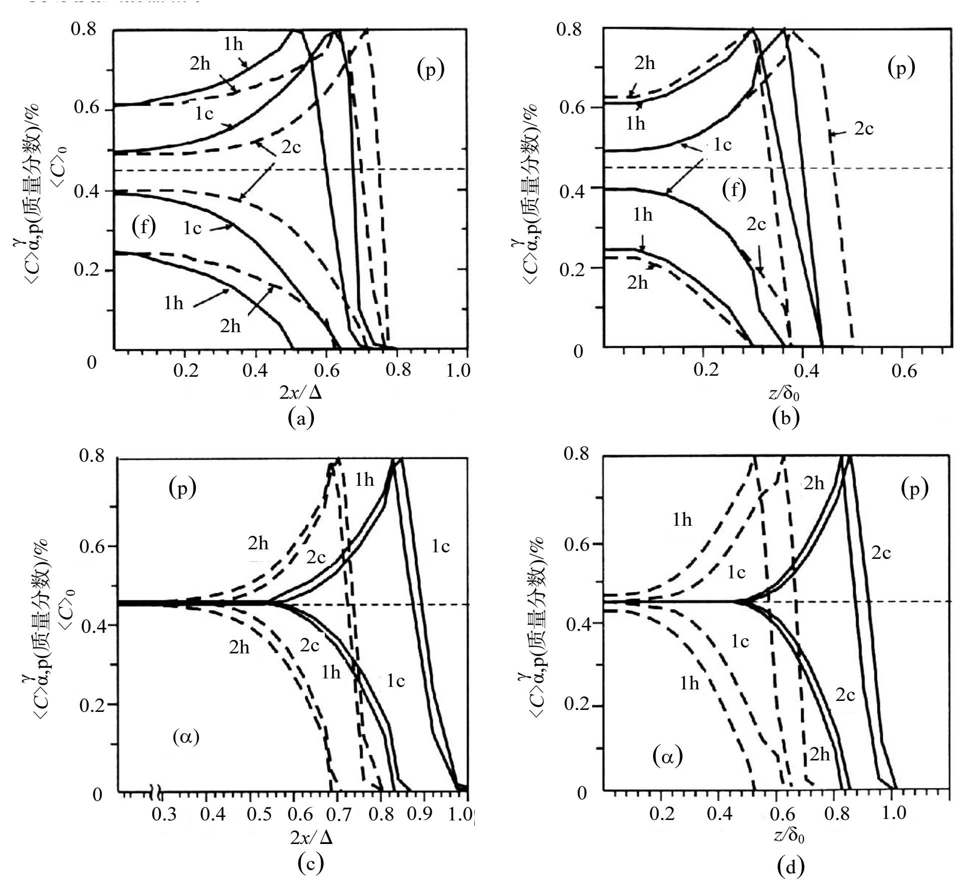


图 23-6　在过去珠光体$\langle C\rangle_\alpha^\gamma$、曲线(p)和自由铁素体$\langle C\rangle_\alpha^\gamma$、曲线(α)的范围内碳含量分布，表面(a)与(c)和沿着钢层厚度(b)与(d)在切断高频脉冲的时刻(曲线标号 h)和冷却后(曲线标号 c)

比功率脉冲：$P=10^9$ W/m^2(a) (b)和 2×10^8W/m^2 (c) (d)，感应器工作的宽度：Δ=1.5mm(虚线)和 4.8mm(实线)。钢中碳的平均含量：$C_{T45}\langle C\rangle_0=0.45\%$

(a)与(b)沿表面；(c)与(d)沿着钢层厚度

在所有领域里的冷却计算，它的改变是和起始相位状态相比，表明达到这个领域的某一点的温度就开始马氏体的转变 M_H=500~700K，这时冷却速度大大超过了临界值 $V_{KP}\approx$200K/s。随着功率 P 由 10kW/cm^2 增加到 100kW/cm^2，珠光体在完全分离的区域的冷却速度 $V_{охл}$，当 $T=M_H$ 时单调上升，由(2~3)×10^3 到(4~10)×10^{3}K/s。在过渡(外沿)区域，其速度由(0.7~1)×10^3 到增加(1.5~2.5)×10^{3}K/s。奥氏体转变的区域所占的部分应该是 100%的淬冷成马氏体——除了小功率脉冲加热的工况外，当在很窄的外沿层内可以形成贝氏体，或者形成带有降低强度的珠光体。

把它和“深冷层”相比，马氏的相位保证了急剧增加地钢层的强度特性。根据宏观硬度测量的分布，高频脉冲作用的宽度和它的厚度相比就可能测出增强区的几何尺寸。图 23-7 表明了计算结果，横向边界(h)纵向边界(d)，这两个方向对应三个区，这三个区是单脉冲作用的范围(曲线 1 限制在$\langle C\rangle_{\alpha}^{\gamma}$<0.05%范围；曲线 2 是珠光体完全分离的区域；曲线 3 是$\langle C\rangle_{\alpha}^{\gamma}$＞0.1%的区域)而在不同比功率脉冲 P 和它作用范围的宽度 $\varDelta$ 和脉冲长度的关系。这里也列出了在实验中得到的增强范围的边界，这对应于最接近模拟的条件、加工的状态和按宏观硬度挑选的数据，这挑选是经过正常的磨光(确定误差的边界±50μm)。厚度 h 和宽度 d 的计算值是在不同相位成分的范围。

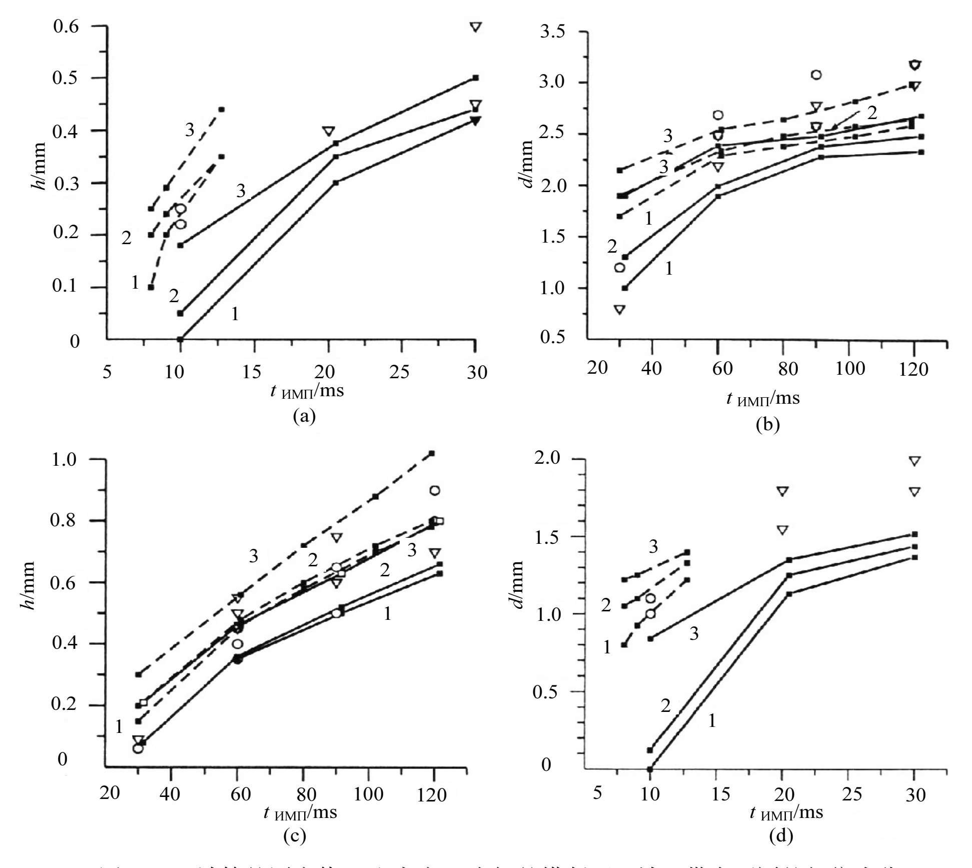


图 23-7　计算的厚度值(h)和宽度(d)在钢的横断面区域，带有不同的相位成分

(a) (b) $P=5\times10^8$(虚线)和 3×10^8W/m^2(实线)，实验值：$P=(5\sim5.2)\times10^8$(○)和 $P=(3\sim3.5)\times10^8$W/m^2(▽)，$\varDelta$=2mm；(c) (d) $P=1.5\times10^8$(虚线)和 1.2×10^8W/m^2(实线)，实验值：$P=(1.25\sim1.5)\times10^8$(○)和 $P=(1.0\sim1.15)\times10^8$W/m^2(▽)，$\varDelta$=3.5mm

这里的计算和实验数据一致，特别是在小脉冲工况[图 23-7(c) (d)]。在比较强的脉冲工况下，和上述的模型相比增强区的宽度有所提高[图 23-7(b)]。这主要可以解释为，磁场强度的分布在感应器工作区域的附近有不同的 Δ。在 Δ 较小时，和模型中采用的相比工作区以外的磁场消弱得比较慢。

由实验数据和计算数据相比得知，层中的最大宏观硬度是在高频脉冲作用时间中的珠光体完全分离的条件下得到的：实验数据落在珠光体完全分离的边界(曲线 2)和奥氏体化的边界(曲线 3)。

23.2　过程的实验研究

实验中运用了一系列的晶相、金属物理和分析的方法，设计了一些设备，分析了一系列结构工具钢的零件的表面强度的工况。对于钢含碳多于 0.3%时，得到的硬度值超出 60HRC，增强的深度达到 1.5mm(频率为 440kHz)，3.5mm(频率 66kHz)[28~30]，输出的能量在很广泛的范围，一直到 $Q_{比热流}$～5×10^8J/m^2。在频率 f 为常量时增强深度 h 是依赖于 $Q_{比热流}$(图 23-8)。这里还列出了 $h(Q_{比热流})$，这是按照表面层加热模型，直到 $T_{熔点}$(这时可以不考虑热损失)。

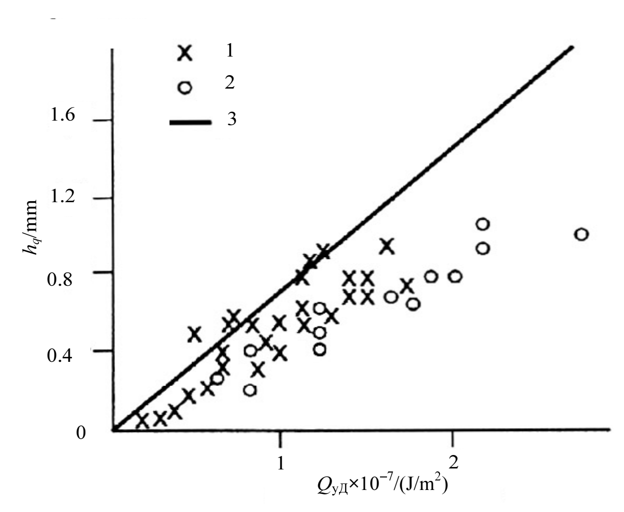


图 23-8　进入深度 h 和能量密度 $Q_{УД}$ 的关系(C_T45，f=0.44MHz)

1，2. 实验；3. 计算

在不同的加工工况下，我们可以选择不同的沿着深度分布的宏观硬度 $H(x)$。这里可能得到的是同一种类的分布 $H(x)$(曲线 3，图 23-9)，也可以是有平均区的阻尼的分布(曲线 1、2)。定性的关系(1、2)在图 23-9 类似于在用脉冲电子束加工钢的时候，那时是考虑两相的增强机制。

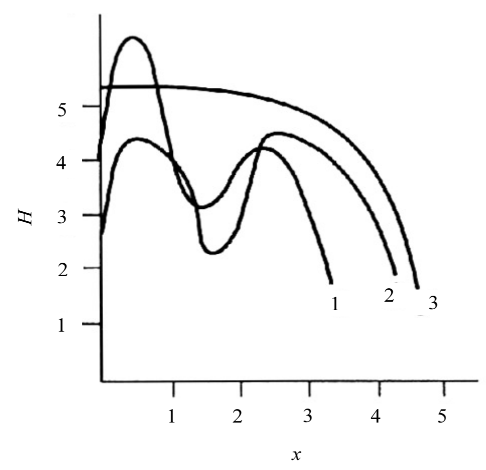


图 23-9　显微硬度分布 H 与层的深度 x 的实验关系

对于一系列亚共晶钢，H_{100} 的数值可达到 12~15GPa。控制 $t_{脉冲}$ / $t_{熔化}$之比，以及在脉冲之间的停顿间隔和最大限度地利用欠冷却效应(“欠淬冷”)，就可以允许在淬冷多脉冲的范围中达到增强深度 1.8mm(f=0.44MHz) 和 3.5mm(f=0.066MHz)[28~31]。同时必须优化零件的变换速度(感应器)，用交替相仿区域的方式来保证得到密实的加强层。

在高频脉冲淬冷中(带微熔和不带微熔)都可以观察到在加强表面层和金属起始材料之间形成的过渡边界，尺寸是 50μm。和起始钢不同，加强层具有高分散度的马氏体结构(图 23-10，C_T45)，同时在高频脉冲淬冷带微熔的时候，分散度的水平增加，因此在高频脉冲淬冷时增强效应是和相位的转变以及在表面层中合金的分散度的增加有关。

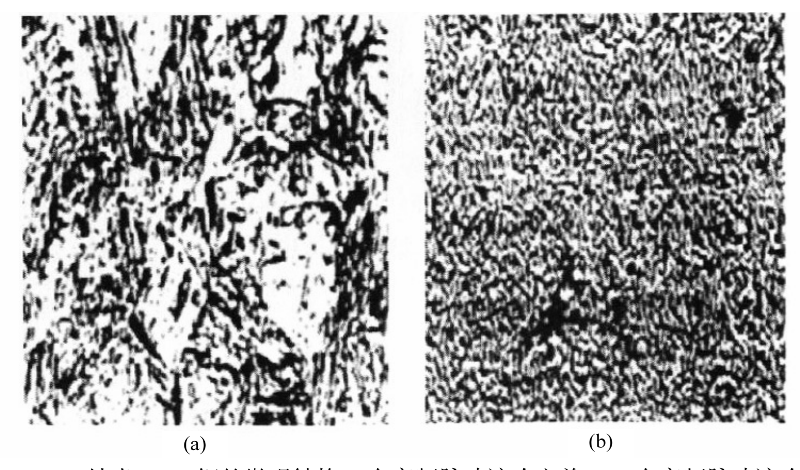


图 23-10　纳米 C_T45 钢的微观结构(a)在高频脉冲淬冷之前；(b)在高频脉冲淬冷之后

对于高频脉冲淬冷的方法，当 f<1MHz 时，实际上所有含碳 $< C > \geqslant 0.3\%$ 的钢都得到增强。一系列钢在纳米材料中的硬度值如表 23-1 所示。

表 23-1　各种钢在纳米材料中的硬度值

钢号	硬度值	钢号	硬度值
40X	65	P18	65
C_T45	64	9XΦM	64
65Γ	65	20X13	64
38XMЮA	63	C_T20	50
X12BΦ	63	C_T20 渗碳	66
5XΦ2C	63	铸铁 BЧ-45	55~60
X6BΦ	62		

低频脉冲淬冷的方法很容易保证纳米材料的深度达到 $H \geqslant 60$，其中对低碳钢在它们渗碳以后。纳米钢在经过高频脉冲淬冷之后，除了提高强度外，还具有很高的耐磨损性。所以，由 C_T40X 做成的增强零件的耐磨损性差不多提高了 3 倍，超过了标准制氮工艺中零件的耐磨损性。图 23-11 显示了用高频脉冲淬冷方法增强的机械零件的照片。



图 23-11　用高频脉冲淬冷方法增强的机械零件的照片

表面增强低碳钢零件的方法之一是将带有渗碳纳米材料进行高频脉冲淬冷[30]。由 C_T3 钢制成的高频脉冲淬冷零件，在它表面喷上固体的渗碳剂(石墨、甘油) (它是在多脉冲的拉长的工况下进行的)，纳米层的硬度达到 H_{50}=(9~10)GPa(C_T3 钢的

起始显微硬度 H_{50}=(1.5~1.6)GPa)。纳米碳的饱和扩散速度要比传统的渗碳高出一个数量级多。

一个发展高频脉冲淬冷的方向——增强钢的表面，用高频脉冲淬冷加工同时在钢中加入纳米材料，以及另外的硼化、增强相位[40]。应用高频脉冲加工方法的前景是用有效脉冲加热表面，一直到将它熔化或者按它的深度展平温度分布 $T(x)$[28]。实验表明，确定硼化深度的主要因素是高频脉冲淬冷加工的总时间 $\tau = n(\tau_{脉冲} + \tau_{停顿})$，这里脉冲加工的时间和脉冲停顿的时间是 $\tau_{脉冲,停顿}$ = $0.04 \sim 0.12\text{s}$，脉冲加工的数目 n=1~20。

当 $\tau \geqslant 4s$ 时，硼化的深度达到 0.3mm，在强化层中的显微硬度是 16GPa。在硼化层和基体材料之间的过渡区为 0.1mm。

表 23-2 列出了比较数据，得到了根据硼化深度达到 0.3mm 的特征时间，这是在高频脉冲淬冷带硼化和一系列已经硼化钢的方法一起比较时得到的[40]。正如所看到的，在接近的强度性质中，高频脉冲淬冷带硼化的过程大大地缩短过程的时间，这是由于热加工纳米钢的脉动所造成的。相对于磨损的数据，对硼的样品是 K_U=(6.5~7)。

表 23-2　钢的硼化法的主要数据

方法	硼化时间	加强层的显微硬度/GPa
高频脉冲淬冷带硼化	4s	⩽16
淬冷加热带硼化	20s	⩽16
粉末硼化	3~6h	⩽18
电解	2~4h	⩽16
液体硼化	1~3h	⩽17
气体硼化	2~4h	⩽18

高频脉冲淬冷方法的特征是加热与冷却的速度高、按层的温度梯度、冷边界的接近性、瞬时的微熔等，这就导致在层中产生剩余压力，有时候甚至导致层的“脱落”。

开始作者采用 X 射线法测量在钢表面层的剩余应力，高频加工以后，采用同步辐射[41]。X 射线辐射的源是西伯利亚核物理研究所的同步辐射加速器。

测量是利用 $\sin^2\psi$ 的方法。实验表明，随着脉冲能量的增长，高频脉冲淬冷加工表面层形成了无序的 X 射线法。图 23-12 列出了在高频脉冲淬冷加工后衍射

γ 区($\tau_{脉冲}=90\text{ms}$)起始钢为 У10。很显然，在扫描角度范围 $2\vartheta=20°\sim120°$ 内，形成的唯一反射其宽度为 4°，和起始钢相应的反射相比(011 断面)它的强度很弱。峰的很大宽度说明存在着很高微观曲率。它的强度是根据峰的位置来决定。

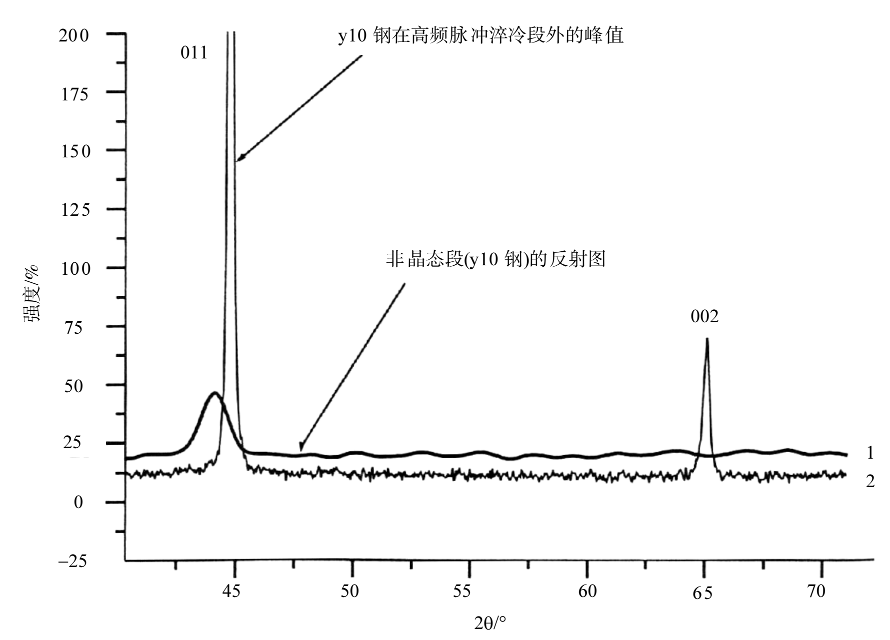


图 23-12　y10 钢 X 射线反射谱图，(1)在高频脉冲淬冷之前，(2)在高频脉冲淬冷之后

$W_{уд}=2\times10^{8}\text{W/m}^2$，$t_{imp}=90\text{ms}$

实验表明，在加工后钢的表面形成了残余应力。随着脉冲中比能量的增加，在超过 2000J/cm^2 时就开始了表面的微熔。脉冲中的比能量增加到 2000J/cm^2 时，剩余的压应力达到 800~900MPa。在深度为 300~400μm 时，应力的符号也在改变，它的数值不超过 300MPa。在深度超过 1m 时(工作频率为 440kHz)压应力降至 0。

在高频脉冲淬冷方法的基础上的设计也推广到国内的一些企业。在 AOOT“布拉特”(Златоуст)，曾经设计和推广了增强电磁连轴节零件的强度。在两年之中它就生产了 2 百万美元的产品，工厂承认说明这种工艺是可用的。它包括增强材料的工艺和设备、船体、车床滑块在新西伯的车床工厂(新西伯利亚纺织机械工厂)；织布机的零件 Зюльцер-Рюти“Сибтекстильмаш”(新西伯利亚纺织机械工厂)；增强轴、轴套、轴瓦等等热电站 ТЭЦ，ПРП“新西伯利亚电力机械工厂”(新西伯利亚纺织机械工厂)的设备；增强的剪边平嘴钳和尖嘴钳，工具工厂的(新西伯利亚工具厂)等等。

第 24 章　等离子体发生器中圆柱阴极腐蚀的热机制

在电弧等离子体发生器中，等离子体和金属接触处的电流密度的数值可以达到很大的数值，其结果是热流在弧的支撑斑上非常大，从而破坏到电极材料。

尽管有很多工作描述近电极过程，但是迄今对电极腐蚀的机制仍没有统一的说法。大多数的研究者认为，在逆向放电中损坏电极的基本原因是支撑斑的热作用，但是值得怀疑的是，在“冷”阴极上电流的变动是由于存在着无数的微斑，它们在电极表面快速地运动。在实验和理论研究工作的基础上[1~8]，本章建立了连续运动阴极斑在冷阴极表面的模型，并估计了它的腐蚀程度。

文献[1]中在斑点跳跃移动的情况下建立了电极腐蚀的物理模型，比腐蚀可以用以下公式估计

$$\overline{G} = (u_{Э} / r)[t_{К} /(t_{Н} + t_{П} + t_{К})] \tag{24-1}$$

式中，$u_{э}$为热流在弧斑中的当量功率；r 为形成蒸汽的潜热；t_{H}为金属在斑点下面被加热到熔点的加热时间；$t_{п}$为金属表面从金属熔点 $T_{熔}$到金属沸点 $T_{沸}$的加热时间；t_{K} 为在斑点中的间断电流的情况下，金属沸腾到形成金属冲击波的时间。在斑点中的电流密度考虑的温度是 t_{H}、$t_{п}$、t_{K}。假定斑点总是处在冷表面的情况下。

在圆柱电极中，除了电流的跳跃变动之外，可以实现稳定、均匀、连续的斑点在电极表面运动。之所以可能，是因为在空气环境、中等电流在圆柱内阴极的情况下会经常发生[2]。在均匀连续的斑点运动的情况下，阴极的腐蚀要比在跳跃的情况下低。到现在形成一种看法[3,4]：在冷电极上的阴极斑是由无数个短暂存在的微斑形成的宏观斑，其电流密度高于 10^5A/cm^2。根据文献[3]的数据，微斑足迹在金属表面的总面积是宏观斑所占有面积的 10^{-3}。在文献[5]中指出，阴极束分离成为许多个别的束，它们具有不连续的特点。气体在射流中有很大的速度(≈10^4m/s)，它的结构表明，由这些蒸汽形成的射流是带着超声速的速度运动。这可由文献[6]中的射流照片所证明。

由以上的事实去估计冷阴极的腐蚀，在斑点的均匀运动情况下可以采用以下模型。

(1) 宏观斑沿着金属的表面均匀而又连续地运动(图 24-1)。在斑中的平均电流密度为 j_{cp}=10^4A/cm^2[3,7]。当斑均匀运动的速度为 20m/s 及电流为 200~1000A 时，它们通过的时间等于宏观斑的直径为 10^{-4}~10^{-5}s。

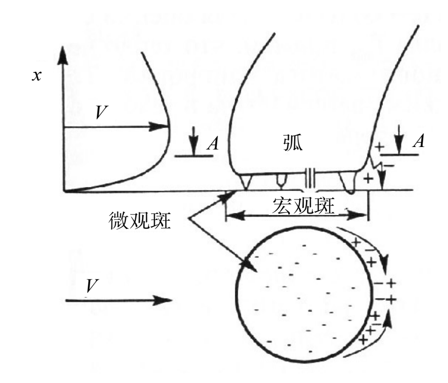


图 24-1　保证阴极斑“连续”运动的机制图



图 24-2　在阴极表面的温度场模型

(2) 跳跃运动的微观斑主要是在宏观斑的范围内运动(图 24-1)，它们落在金属的表面，被加热到某个均匀温度 T_{cp}，其特点是早些形成的微观斑的热场部分地被盖过(图 24-2)。在微观斑的电流密度 j_{cp}≥10^5A/cm^2 的情况下，微观斑的数目不随时间变化。个别微观斑存在的时间<10^{-5}s。

(3) 电极发生腐蚀主要是微观斑，由于个别的微观斑导致的电极材料载带速度可用下面公式估计：

$$\dot{m}_{\Pi} = \frac{I_{\Pi} \cdot u_{Э}}{r} \frac{t_{K}}{t_{H} + t_{\Pi} + t_{K}}$$

对于全部微观斑的载带总速度为

$$\dot{m}_{\Pi} = \sum m = \frac{u_{Э}}{r} \frac{t_{K}}{t_{H} + t_{\Pi} + t_{K}} \sum I_{\Pi}$$

因为 $\sum I_{\Pi} = I$ ，所以计算比腐蚀的公式具有以下形式：

$$\overline{G} = \frac{u_{Э}}{r} \cdot \frac{t_{K}}{t_{H} + t_{\Pi} + t_{K}} \cdot \frac{\sum I_{\Pi}}{I} = \frac{u_{Э}}{r} \cdot \frac{t_{K}}{t_{H} + t_{\Pi} + t_{K}} \tag{24-2}$$

这是和式 24-1 一致的，但在计算 t_H、$t_п$ 和 t_K 时有区别，这对于计算 $\overline{G}$ 是必需的，需要取宏观斑 j_{cp} 中的平均密度，而在宏观斑的电流密度是 j_μ 。

(4) 时间 t_H，它是金属表面被宏观斑从平均温度 T_{cp} 加热到熔化温度的必需时间，可以按文献[1]中的公式计算

$$t_H = \frac{2}{3} \cdot \frac{\lambda_c \rho (T_{熔} - T_{cp})^2}{(u_Э j_\mu)^2} \tag{24-3}$$

T_{cp} 越高，t_H 越小，同时 $\overline{G}$ 越大。为了估计金属表面的平均温度 T_{cp}，经过宏观斑的热量到阴极表面必须是均匀的，这时运动着的斑点到物体所带走的热量(根据热导)可以用文献[8]中的公式估算

$$Q_1 = \Delta T 2\pi^2 \lambda R^2 / \int_0^{\pi R^2} \exp[-(vR/2a)(1+\cos\varphi)] \mathrm{d}R\mathrm{d}\varphi \tag{24-4}$$

式中，R 为宏观斑的半径；v 为宏观斑均匀而又连续运动的速度；a 为热导系数；$\Delta T = T_{cp} - T_x$ (T_x 为金属表面起始温度)。这个公式考虑了宏观斑表面吸热的不均匀性。积分数值是可以根据参数 $vR/2a$ 的不同数值进行数值计算。所以经过宏观斑单位时间所带走的热量为 $Q = \pi R^2 j_{cp} u_Э$ ，而用于汽化的热量 $Q_2 = \dot{m} r$ ，根据能量平衡， $Q_1 = Q - Q_2$ 就可以得到计算平均温度的表达式

$$T_{cp} = T_x + \frac{1}{2\pi\lambda}(j_{cp} u_Э - \overline{G} r) \int_0^{\pi R^2} \exp[-(\upsilon R/2a)(1+\cos\varphi)] \mathrm{d}R\mathrm{d}\varphi \tag{24-5}$$

那么，对于金属表面宏观斑的加热时间，它是由熔化温度 $T_{熔}$ 到沸点温度 $T_{沸}$ 决定的，就由下式计算得

$$t_П = \frac{(T_{沸} - T_{熔}) \lambda_Ж r_П \rho_T}{(u_Э j_\mu)^2} \tag{24-6}$$

式中， $\lambda_Ж$ 为宏观斑下液态金属的热导； $r_П$ 为熔解热值； ρ_T 为金属的密度。如果平均温度超过了熔解温度 $T_{沸}$ ，那么在宏观斑下加热金属表面由平均温度 T_{cp} 到沸点温度 $T_{沸}$ 所需的时间是

$$t_П = \frac{(T_{沸} - T_{cp}) \lambda_Ж r_П \rho_T}{(u_Э j_\mu)^2} \tag{24-7}$$

按照式(24-2)计算比腐蚀所必需的数值 $T_{沸}$ 是从文献[1]中所取的，没有变化。所以假定文献[1]中的热物理性质与温度无关，在宏观斑中的平均电流密度 j_{cp} 取为

10^4A/cm^2，$u_Э$=10V，j_μ=10^5A/cm^2。工作介质为氮气。计算是用迭代法进行的。

计算比腐蚀$\overline{G}$的结果和宏观斑运动速度的关系见图 24-3，它是对各种不同的金属。列出的曲线很明显地反映出在实验中所观察的比腐蚀的数量(图 24-4)，而且表明，如果载带是通过宏观斑的，它们在斑的运动速度很大的情况下仍然维持，比如对铜电极来说，速度从 10m/s 增加到 100m/s，甚至更多时，不会导致电极腐蚀有明显的减少。

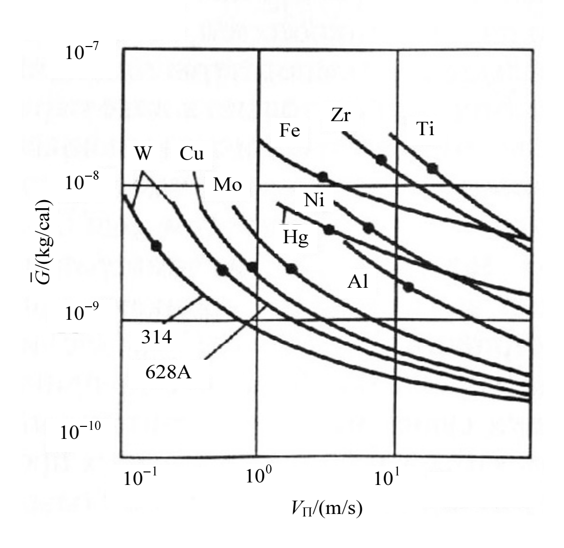


图 24-3　电极的壁腐蚀和电弧斑运动速度的关系(I=314A)

气体为氮气

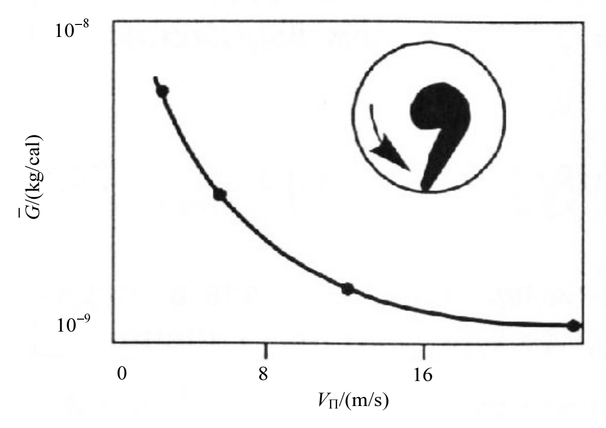


图 24-4　铜圆柱阴极的壁腐蚀和斑运动速度的关系(I=420A)

这个计算带来的是不完全的定量关系，主要是定性的，因为它有很多的误差，其中在确定热流和金属沸腾时间[1]时，它没有考虑斑点电流和速度对 u_k、j_{cp} 和 j_μ 的影响。但是，它是从统一的观点来考虑斑点的运动动力学，从而去估计不同材料的腐蚀程度。

由图 24-3 列出的数据可以认为是从一系列可能的壁腐蚀数量值和金属相互配置的关系，做出的极端的定性结论。这定性结论可以说带有怎样的速度去移动宏观斑，使它们在斑点下金属表面不致密集的熔化。在图 24-3 上的点指出是在 $T_{沸}$=$T_{溶}$ 的情况下的速度和腐蚀值。在这个工作上阴极腐蚀模型又是基于假设，电极在任何斑点运动速度的情况下，电极材料的载带的发生仅仅是因为微观斑。事实上 $T_{沸}$=$T_{溶}$和 $T_{溶}$>$T_{熔}$金属的载带之所以发生，不仅是由于微观斑，还因为宏观斑的剩余部分，而且 T_{cp} 比 $T_{溶}$越大，载带就越剧烈。同时腐蚀不仅以蒸汽的形式出现，而且还要以金属滴的形式出现。所以现实的腐蚀增长只有在宏观斑运动速度降低的情况下高于图 24-3 中的数值，这也是在实验中观察到的(图 24-4)。

电极温度对比腐蚀影响的问题是经常在设计电弧设备中遇到的，要弄清。在式(24-5)中引进了金属表面起始温度 T_x，在计算中 T_x 只取了 300K。由于宏观斑是在所有的环形表面移动，所以在实际情况下圆柱电极就存在质量预热。预热得越多，电极的冷却就越坏。因此 T_x>300K，这样由式(24-5)、式(24-3)、式(24-2)得到，电极温度的提高就导致它们腐蚀的增加。在文献[9]中描述了实验结果，它确定了在系留电弧的环形区中电极温度随时间的平均影响比腐蚀 $\overline{G}$ 。温度用埋在电极上的热电偶测量(图 24-5)。改变导热以及相应的电极温度也可以得到同样的结果，这种实验的不同是由于增加了缝隙 3。电极本身的温度越高，比腐蚀就越大(图 24-6)。

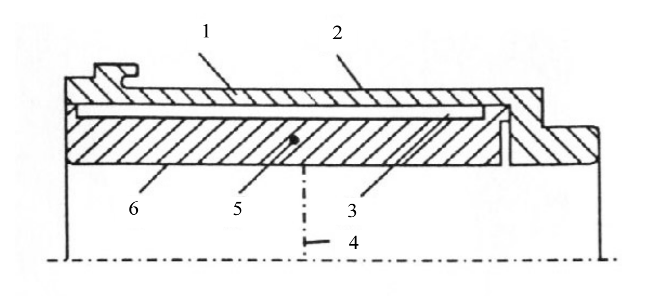


图 24-5 组成阴极的系统

1. 壳体；2. 水冷表面；3. 空气隙；4. 电弧系留区的平均截面；
5. 安放热电偶的位置；6. 阴极

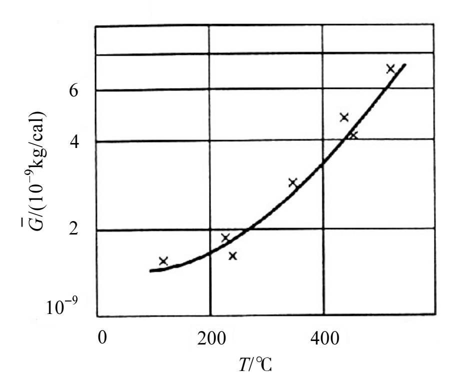


图 24-6　铜圆柱阴极比腐蚀和温度的关系

$d=2.6\times10^{-2}$m, $I=120$A，$G_1+G_2=7.2\times10^{-3}$kg/s

电极工作表面起始温度 T_x 的增加还取决于改变等离子体发生器工作时候的材料结构。这是因为运动宏观斑在金属表面形成了多次热冲击负荷($\approx100\text{s}^{-1}$)。图 24-7 显示铜阴极腐蚀区产生了微裂纹，这证明在电极工作时，靠近表面区形成了加宽的微观斑的网。个别裂纹的深度在 4 小时后可以达到 0.4mm。因为在运动的宏观斑中导热变坏，热导的数值下降，这就相应地增加了电极表面的温度 T_x，也就是增加了它的腐蚀。除此之外，式(24-5)和式(24-3)的热导系数是按照金属龟裂的程度而减少，同时裂缝加深，就减少了金属在微观斑下从 t_H 到 $T_{熔}$ 的加热时间(图 24-3)，同时根据式(24-2)就可以得知，等离子体发生器开始工作时腐蚀增加很快，这点在实验中也可以观察到(图 24-8)。

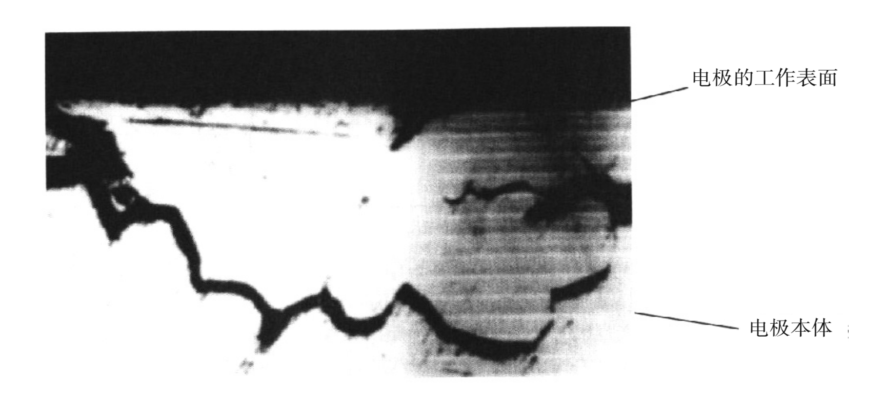


图 24-7　阴极的微观抛光截面(I=200A，工作时间 4×300h)

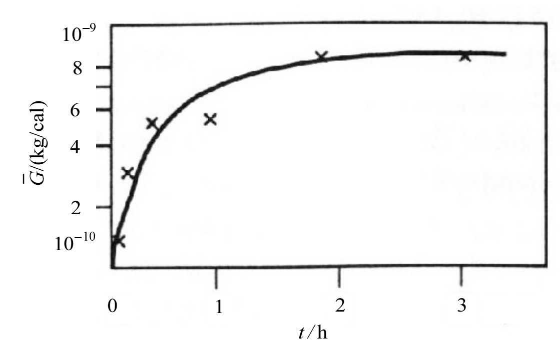


图 24-8　铜圆柱阴极腐蚀随时间的变化

$d = 3 \times 10^{-2} m$， $G_1 + G_2 = 6 \times 10^{-3}$kg/s， $I = 300$A

从另外一方面，电极温度的提高也增加了材料的塑性[10]，这在某种程度上降低了表面的强度，文献[11]也导致斑点中电极密度的降低和电极的腐蚀。与此相关就产生了假设还存在一些优化温度，它能保证阴极的最低腐蚀。但是实验(图 24-6)并没有证实这一点。

文献[9]和文献[11]的实验结果有矛盾，看起来是和电极上系留弧的不同物理条件有关。在文献[11]中，实验是在旋转的试片上进行的，金属的表面和空气的边界层相互作用下是沿着等离子体弧中产生滴漏，边界层在近电极区域内作用，它多次地增加了它的尺寸，这可能导致了电流很大的份额去扩散输运。同时部分电流由于电子的载带进入了金属的氧化表面，而电子的逸出功低于纯金属，因此氧化物的温度要高于金属的温度。在文献[9]中的圆柱电极里，弧的近阴极部分经常逆流。

由计算(图 24-9)得到，用什么样的方式减少近阴极的电位降，或者是在宏观斑中的电流密度，它们都在很大程度上影响到比腐蚀的数量$\overline{G}$。同时近阴极位降越小，阴极斑在电极表面的运动速度就越小，就不会有密集的熔化。

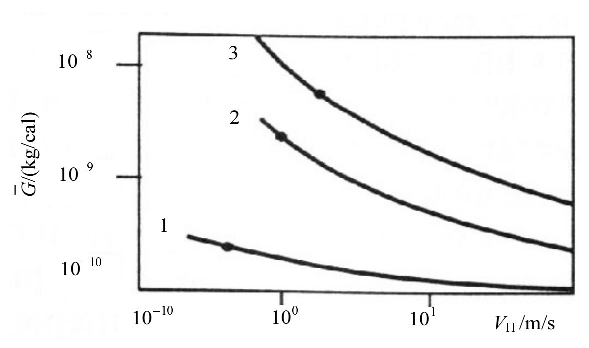


图 24-9　近阴极位降 u_K 对铜阴极比腐蚀的影响

I=314A；u_K，V：5(1)；10(2)；15(3)；对应于金属的熔化温度

已知，在热阴极上 u_K 和 j 数值在氩气中大大地低于在氮气中。可见在冷阴极上也有这种情况。因此，利用供给氩气，局部地给到运动弧的滞留区，就可以使内圆柱电极的腐蚀降低。实验的检验是在电流为 150A 的空气中进行的，表明在弧系留环形区域内局部地供给氩气，可以大大地降低圆柱阴极的腐蚀(取决于氩气的流量，10~50 倍)。可以观察到等离子体发生器出口的圆柱阴极上的腐蚀大约降低为原来的 1/10，因为在它的平面供给了一定数量的煤灰，同时电极的表面上没有结焦，还保持着清洁，得到一种烧蓝的钢[①]。很显然，在碳中含有钾和钠，它降低了 u_K 和 j，而且减少了电极的氧化。

应该对式(24-3)注意，在它里面引入了熔解温度 $T_{熔}$。进一步由公式(24-2)得出，$T_{熔}$越高腐蚀就越低。所以钨的腐蚀远远低于铜(图 24-3)。

根据计算和实验的结果，总体来说可以得出下述结论：

(1) 在早些提出的模型基础上，不运动和跳跃运动的阴极斑可以建立电弧斑金属表面连续运动的模型，而且可以估计冷电极的比腐蚀水平，它取决于运动的速度。对于一系列金属表明，甚至于把斑的连续运动速度增加到 100m/s，那时比腐蚀还保留在足够高的水平，随着它的增加，比腐蚀降低很小，这即是对每一种金属存在着某种腐蚀的最低水平。

(2) 曾经建议实验检查减少比腐蚀 $\overline{G}$ 的途径，这是对铜圆柱阴极来说的，因此改变了在近电极区域中的气体成分。

(3) 为了保证圆柱阴极的长寿命，电极的材料应该具有高热导、高熔点及高汽化热热值。

(4) 电极的材料应该具备微晶结构，而且具有高塑性，这是为了减少金属的龟裂深度，同时保证在电极长期工作时有高水平的有效热导。

(5) 在等离子体发生器工作的时候，在含氧的介质中尽可能(因为它允许生产某种产品的具体工艺)利用保护气体或者是降低阴极位降和电流密度的物质来保护阴极。

① 这实验是和 В.С.Перегудов 一起进行的。

参 考 文 献

第 3 章

[1] **Кацнельсов С. А., Урюков В. А.** Расчет электрической дуги в установившемся турбуленетом потоке // Тр. IV Всесоюз. Конф. по генераторам низкотемпературной плазмы. -1970. -С. 69-71.

[2] **Засыпкин И. М., Попок Н. И.** Оптические исследование электрической дуги в турбулентном потоке воздуха//Изв. СО АН СССР Сер. Техн. наук. -1979. -№8, вып. 2. -С. 13-18.

[3] **Кутателадзе С. С.** Пристенная турбулентность. -Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1973. -227с.

[4] **Жуков М. Ф., Смоляков В. Я., Урюков Б. А.** Электродуговые нагреватели газа (плазмотроны). -М.: Наука, 1973. -232с.

[5] **Достовалов В. А., Урюков В. А.** Определение расхода через канал плазмотрона по перепаду давления//Теплофизика и аэромеханика. -2001. -Т. 8, №1.

[6] **Шлихтинг Г.** Теория пограничного слоя. М.: Наука, 1969. -742с.

[7] **Смоляков В. Я.** О некоторых особенностях горения электрической дуги в плазмотроне постянного тока //ПМТФ. -1963. -№6. -С. 21-29.

[8] **Урюков В. А., Василькоская А. С., Лебедев А. Д., ФридбергА. Э.** Исследование процесса шунтирования в плазмотроне с самоустанавливающеися длиной дуги// Физика дугового разряда: Сб. Тр. / Под. Ред. М. Ф. Жуков. -Новсбирск, 1972. С. 12-27.

[9] **Жуков М. Ф., Коротеев А. С., Урюков Б. А.** лрикладная динамика термическойлазмы - Новосибирск, наука. Сиб. отд-ние, 1975. -300с.

[10] **Электродуговые** генераторы с межэлектродными вставками / М. Ф. Жуков, А. С. Аньшаков , И. М. Засыпкин и др -Новосибирск: наука. Сиб. отд-ние, 1981. -222с.

[11] **Лойцянский Л Г.** Механика жидкостей и газа. -М.: ГИТТЛ, 1957. -784с.

[12] **Аньшаков А. С., Даутов Г. Ю., Тимошевский А. Н.** Онекоторых особенностях колебаний тока, напряжения дуги и яркости струи плазмотронов вихревой схемы/Под. Ред. М. Ф. Жуков. -Новсбирск , 1972. С. 130-141.

[13] **Колонина Л. И., Урюков Б. А.** Расчет постоянной времени электрической дуги в разных газах // Устойчивость горения электрической дуги Сб. Тр. / Под. Ред. М. Ф. Жуков. -Новсбирск , 1973. С. 38-44.

[14] **Урюков Б. А.** Эффективность плазмотрона с длиной межэлектродной вставкой//

Теплофизика и аэромеханика. -2000. -Т. 7, №4. -С12-20.

第 4 章

[1] **Зимин А. М., Назаренко И. П., Паневин И. Г., Хвесюк В. И.** Математическое моделирование катодных процессов -Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1993. -192с.

[2] **Термохимические** катоды / М. Ф. -Жуков, А. В. Пустогаров, Г. -Н. Б. Дандарон А. Н. Тимошевский, -Новосбирск: ИТ СО АН СССР, 1985. -129с.

[3] **Райзер С.** Физика газового разряда -М: Наука. 1987.

[4] **Ватолин Н. А., Монсеев Г. К., Трусов Б. Г.** Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах -М.: Металлургия. 1994. 352с.

[5] **Патанкар С.** Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости -М.: Энергоатомиздат. 1984.

[6] **Ильни В. П.** Методы неполной факторизации для алгебраических систем -М.: Физиматлит, 1995. -288с.

第 5 章

[1] **Финкельибург В., Меккер Г.** Злектрические дуги и термическая плазма. -М.: Изд-во иностр. Лит., 1961. - 370с.

[2] **Физика** и техника низкотемпературной плазмы/ Под общ. Ред. -С. В. Дресвина. -М.: Атомиздат, 1972. -352с.

[3] **Райзер С.** Физика газового разряда. -М: Наука. 1987.

[4] **Математическое** моделирование электрической дуги /Под. Ред. В. С. Энгельшта. -Фрунзе: Илим, 1983. -363с.

[5] **Теория** столба электрической дуги /В. С. Энгельшт, В. Ц. Гурович, Г. А. Десятков и др -Новосибирск: Наука. 1990. -376с. -(низкотемпературная плазма. Т. 1).

[6] **Lelevkin V. M., Otorbaev D. K., Schram D. C.** Physics of non-equilibrium plasmas. -North-Holland, 1992. -418p.

[7] **Сильноточный** дуговой разряд в магнитном поле А. Д. Лебедев, Б. А. Урюков, В. С. Энгельшт и др -Новосибирск: Наука. 1992. -267с. -(низкотемпературная плазма. Т. 7).

[8] **Корнеев А. С., Назаренко И. П., Паневин И. Г.** Численный расчет характеристик каналовой дуги обдуваемой спутным потоком газа с закруткой //8-я Всесоюз. Конф. по генераторам низкотемпературной плазмы. -Новосибирск, 1980. Ч. 1. -85-88.

[9] **Hsu K. C., Etemadi K., Pfender E.** Study of the free-burning high-intensity argon arc//J. Appl. Physk-1983, -Vol. 54, N3. -P.1293-1301. И. Г.

[10] **Теория** и расчет приэлектродных процессов/ И. П., Паневин, В. И. Хвесюк, И. П. Назаренко и др. -Новосибирск: Наука. 1992. -194с. -(низкотемпературная плазма. Т. 10).

[11] **Патанкар С.** Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости –М.: Энергоатомиздат. 1984. -152с.

[12] **Жуков М. Ф., Коротеев А. С., Урюков Б. А.** Прикладная динамика термической плазмы –Новосибирск, наука. Сиб. отд-ние, 1975. -298с.

第 6 章

[1] **Касаев И. Г**. Катодные процессы электрической дуги. -М.: Наука. 1968. -244с.

[2] **Раховский В. И.** Физические основы коммутации электрического тока в вакууме. -М.: –Наука. 1970. -536с.

[3] **Грановсий ВЛ**. электрический ток в газе. Установившийся ток. -М.: Наука. 1973. -544с.

[4] **Эккер Г**. Теория катодных явлений //Экспериментальные исследования плазмотронов. -Новосибирск: Наука. 1977. -С. 155-207.

[5] **Любимов Г. А., Раховскй В. И.** Катодное пятно вакуумной дуги //Успехи физ. Наук. -1978. -Т 125, вып. 4. -С. 665-706.

[6] **Бакшт Ф. Г., Юрьев В. Г.** Приэлектродные явления низкотемпературной плазмы (обзор) // Журн. Техн. Физики. -1979. -Т. 49, №5. -С. 905-944.

[7] **Невсий А. П., Шараховсий А. И., Ясько О. И.** Взаимодействие дуги с электродами плазмотрона. -Минск: Наука и техника. -1982. -152с.

[8] **Coulombe S., Meunier J. -L.** Thermo-field emission: a comparative study//J. Phys. D: Appl. Phys. -1977. -Vol. 30, N4. -P. 776-780.

[9] **Протасов Ю. С., Чувашев С. Н.** Эмиссия“горячих”электронов ЭГЭ однородных полупроводников//Энциклопедия низкотемпературной плазмы/Под ред. Акад. В. Е. Фортова. Вводный том. Кн. Ⅱ. -М.: Наука МАИК“Наука/Интерпепиодика”-2000. -С. 78-81.

[10] **Месяц Г. А.** Эктон –лавина электронов из металла//Успехи физ. Наук. -1995. -Т. 165. №6. С. 601-626.

[11] **Месяц Г. А. Баренгольц С. А.** Механизм генерации аномальных ионов вакуумной дуги// успехи физ. Наук. -2002. -Т. 172. №10. С. 1113-1130.

[12] **Teste Ph., Chabrerie J. -P.** Some improvements concerning the modelling of the cathodic zone of an eletric arc (ion incidence on electron emission and the“cooling effect”) //J. Phys. D: Appl. Phys. -1996. -Vol. 29, N3. -P. 697-705.

[13] **Литвинов А. М.** Катодные пятна//Энциклопедия низкотемпературной плазмы/Под ред.

Акад. В. Е. Фортова. Вводный том. Кн. Ⅱ. -М.: Наука МАИК“Наука/Интерпепиодика”-2000. -С. 107-115.

[14] **Дороднов А. М.** Анализ и исследование катодных процессов в сильноточном разряде//Плазменные ускорители -М.: Машиностроение. 1973. -С. 157-159.

[15] **Поротиников А. А., Петросов В. А., Острецов И. И.** Приэлектродные процессы // Физика и применение плазменных ускорителей. -Минск: Наука и техника, 1974. -С. 239 -260.

[16] **Иванцова И. Л., Лебедев С. В.** О роли поверхностных зарязнений металла в возникновении“аномальной эмиссии”электронов//Теплофизика высоких температур. -1971. Т. 9. №6. -С. 1168-1172.

[17] **Лебедев С. В.** Об“аномальной электронной эмиссия”металлов//Теплофизика высоких температур -1973. Т. 11. №6. -С. 986.

[18] **Иосилевский И. Л., Сон Э. Е.** Термоэлектронная эмиссия на границе металл-неидеальная плазма // ⅥВсесоюз. Конф. по генераторам низкотемпературной плазмы. Тез. Докл. -Фрунзе: Илим, 1974. -С. 311-314.

[19] **Зекцер М. П.** К вопросу об аномально высокой эмиссионной способности термокатода в дуговом разряде в средах инерных газов//Теплофизика высоких температур -1975. Т. 13, №3. -С. 491-496.

[20] **Вашенко С. П., Дандарон Г-НБ., Жуков М. Ф., Заятуев Х. Ц.** Токоперенос на внутреннюю поверхнось трубчатого цилиндрического термокатод//Сиб физ-техн журн. -1992 –Вып. 1. -С. 98-106.

[21] **Болотов А. В., Козырев А. Б., Королев Ю. Д.** Катодный слой вакуумной дуги с низкой плотностью тока//Теплофизика высоких температур -1990. Т. 28, №6. -С. 1828-1229.

[22] **Puchkarev V. F., Chesnokov S. M.** Erosion rate and voltage distribution in contracted(with cathode spot) and diffuse (spotless) low-current vacuum arcs//J. Phys. D: Appl. Phys. -1992. -Vol. 25, N12. -P. 1760-1766.

[23] **Болотов А. В., Козырев А. Б. , Королев Ю. Д.** Модель катодного слоя вакуумной дуги при немонотонном распределении потенциала в прикатодной плазме//Физика плазмы. -1993. -Т. 19, вып. 5. -С. 709-719.

[24] **Gayet R., Harel C., Josso T. et al.** A simple model for cathodic eletronic emission enhanced by low-energy ions in high-pressure arcs// J. Phys. D: Appl. Phys. -1996. -Vol. 29, N12. -P. 3063-3070.

[25] **Степанова Н. В.** О причинах аномальной электронной эмиссии металлов при импульсном нагревании электрическим током//Теплофизика высоких температур -1997.

Т. 35, №2. -С. 194-199.

[26] **Бутейкие Р. Ю., Серапинас И. Д.** Исследование свойств катодных микрократеров импульсной дуги в атмосфере//Физика плазмы. -1991. -Т. 17, вып. 12. -С. 1495-1503.

[27] **Anders S., Anders A.** On modes of arc cathode operation//IEEE Trans. Plasma Sci. -1991. Vol. 19, N1. P. 20-24.

[28] **Лебедев С. В., Хайкин С. З.** Аномалии электронной эмиссии вольфрама нагреваемого импульсом тока большой мощности//Журн. Эксперим. и теор. Физики. -1954. -Т. 26, №6. -С. 723-735.

[29] **Рохатджи В. К.** Взаимодействие плотной плазмы с катодом//Ракетная техника и космонавтика (рус. Пер. AIAA Journ.). -1966. -Т. 4. №10. -С. 214-216.

[30] **Герман В. О., Любимов Г. А., Парфенов Б. В.** Исследование приэлектродного падения потенциала на молибденовом электроде в потоке аргона с присадкой калия//Журн. прикл механики и техн физики -1970. -№4. -С. 132.

[31] **Дороднов А. М., Козлов Н. П., Помелов Я. А.** Об аномально высокой эмиссионой способности термокатода в дуговом разряде в средах инертных газов//Теплофизика высоких температур -1971. Т. 9, №3. -С. 483-487.

[32] **Дороднов А. М., Козлов Н. П., Острецов И. Н., Помелов Я. А.** Исследование оптимальных режимов термокатодов при больших плотностях тока. //Вопросы физики низкотемпературной плазмы –Минск: Наука и техника. -1970. -С. 80-84.

[33] **Лебедев С. В.** Явление, связанные с электронной эмиссией“взрывающихся проволок” встадии плавления// ТВТ -1970. -Т. 8, №2. -С. 252-259.

[34] **Васии А. И., Дороднов А. М., Петросов В. А.** О существовании вакуумной дуги с распределенным разрядом на расходуемом катоде// Письма в ЖТФ. -1970. -Т. 5, –вып. 24. -С. 1499-1504.

[35] **Дороднов А. М., Козлов Н. П.** Дуговые режимы работы с аномально высокими плотностями тока//Теплофизика высоких температур -1974. Т. 12, №1. -С. 10-16.

[36] **Аникеев В. Н.** Исследование термокатода дуги низкого давления винертных газах//Изв. СО АН СССР Сер. Техн. наук. -1981. -№3, вып. 1. -С. 60-67.

[37] **Лебедев С. В.** О методике измерения аномальной термоэлектронной эмиссии металлов//Теплофизика высоких температур -1981. Т. 19, №2. -С. 203.

[38] **Аникеев В. М., Виноградов В. М., Шавернев А. З.** К вопросу о создании газразрядных коммутаторов больших энергий//Изв. СО АН СССР Сер. Техн. наук. -1983. -№3, вып. 1. -С. 81-89.

[39] **Лебедев С. В., Степанова Н. В.** Термоэлектронная эмиссия иридия при быстром

импульсном нагревании//Теплофизика высоких температур -1991. Т. 29, №5. -С. 887.

[40] **Игнатьев А. В., Козырев А. В., Новоселов Ю. Н.** Режимы горения дугового разряда в аргоне//Журн. Техн. Физики. -1993. -Т. 63, №6. -С. 197-200.

[41] **Болотов А. В., Жиенбеков Г. Р., Тобаяков Д. О.** Влияние температуры термохимического катода на его параметры//ⅨВсесоюз. Конф. по генераторам низкотемпературной плазмы. Тез. Докл. 20-22 окт. 1983г –Фрунзе: Илим, -С. 152-153.

[42] **Приэлектродные** процессы в дуговых разрядах/ М. Ф. Жуков, Н. П. Козлов , А. В. Пустогаров и др –Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1982. -160с.

[43] **Фоменко В. С., Подчерняева И. А.** Эмиссионные и адсорбционные свойства веществ и материалов. -М.: –Атомиздат. -1975. -320с.

[44] **Busz G. Finkelnburg W.** Thermische Lichtbogen hoher Temperatur und niedriger Brennspannung//Zeitschrift für Physik. -1954. -Bd 139. -S. 212-225.

[45] **Hernquist K. G.** Discharge mechanism of mercury pool arcs//J. Appl. Phys. -1956. -Vol. 27, N10. -P. 1226-1236.

[46] **Кимблин С. У.** Эрозия электродов и ионизационные процессы в приэлектродных областях вакуумных дуг и при атмосферном давлении//Экспериментальные исследования плазмотронов –Новосибирск: Наука. 1977. С. 226-253.

[47] **Нейман В.** Приэлектродные процессы в газовом разряде высокого давления// Экспериментальные исследования плазмотронов –Новосибирск: Наука. 1977. С. 253-292.

第 7 章

[1] **Михайлов Б. И.** Перспективы практического использования электродугогой пароводяной плазмы//Теплофизика и аэромеханика. -2002. -Т. 9, №1. -С. 1-16.

[2] **Варгафтик Н. Б.** Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. -М.: Физматгиз. 1963. -708с.

[3] **Рид Р., Шервуд Т.** Свойства газов и жидкостей –М.: ГИТИ, 1964. -335с.

[4] **Гинзбург И. П.** Трение и теплопередача при движении смеси газов. -Л.: Изд. -во ЛГУ, 1975. -279с.

[5] **Альмов Б. Д., Полуянский С. А., Галяс А. А. и др** Исследование тепловых параметров плазменных горелок работающих на воздухе воздушно-водяной смеси паре//ⅣВсесоюз. Конф. по генераторам низкотемпературной плазмы. Тез. Докл. -Алма-Ата, 1970. -С. 551-553.

[6] **А. е** 1620032 СССР МПК НО5 В7/22. Электродуговой плазмотрон с пароводяной стабилизацией дуги Б. И. Михайлов, Я. Б. Иохимович, А. В. Балудин, А. П. Морозов

Изобретения -1995 -№32 –С. 284.

[7] **Прайнинг О.** Полочение высоких температур//успехи физ. Наук. -1955. -Т. Ⅳ. №4. С. 595-608.

[8] **Gerdien H., Lotz A.** Uber eine Lichtquelle von sehr hoher Flachen helligkeit //Z. Fur Physik. 1923. -N4. S. 157-162.

[9] **Burnhorn F., Maecker H.** Feldstarkemessungen an wasser stabitisieren Hochleis tungs bogen// Z. Fur Physik. -1951. -Bd 129, H. 4. -S. 369-376.

[10] **Даутов Г. Ю., Жуков М. Ф.** Некоторые результаты исследования свойств дуги стабилизированной водой//ПМТФ. -1962. -№2. -С. 32-36.

[11] **Рудяк Э. М., Болотов А. В., Кудасов Б. М.** Энергетические характеристики водяного плазмотрона//ⅥВсесоюз. Конф. по генераторам низкотемпературной плазмы. Тез. Докл. -Фрунзе: Илим, 1974. -С. 177-180.

[12] **Джон, Бейд, Швейгер, Иос,** Исследование электродуговых плазменных генераторов в качестве реактивных двигателей// Вопросы реактивной техники. 1960. -№8. -С. 19.

[13] **Кюглер Т.** Разработка и применение мощных плазменных горелок с жидкостных стабилизацией//Получение покрытий высокотемпературным распылением. -М.: Атомиздат, 1973. -С. 121-124.

[14] **Получение** и исследование низкотемпературной плазмы. -М.: Изд. -во иностр. Лит., 1962. -336с.

[15] **Алымов Б. Д., Полуянский С. А., Лебедев В. Я** Исследование параметров вихревого плазмотрона, работающего на водяном паре//ⅤВсесоюз. Конф. по генераторам низкотемпературной плазмы. Тез. Докл. Новосибиск, 1972. -С. 222-225.

[16] **Касьянов В. Е.** Исследование и создание продоразрушаюших плазмотронов, работающего на водяном паре: Автореф. Дис. Канд. Техн. Наук. -Днепропетровск, 1974. -29с.

[17] **Михайлов Б. И.** Электродуговые генераторы пароводяной плазмы Ч. 1//Теплофизика и аэромеханика. -2002. -Т. 9, №4. -С. 597-612.

[18] **Михайлов Б. И.** Электродуговые генераторы пароводяной плазмы Ч. 2//Теплофизика и аэромеханика. -2003. -Т. 10, №4. -С. 637-657.

[19] **Михайлов Б. И.** Условия стабильной работы паровихревого плазмотрона//Ref. ⅣKrajowei Konf. Naukowo-techniznej pt. “Zastosowanie –Niscotemperaurowej Plazmy w Przemyle”. -Czestochowa; Kokotek, 1979. -S. 79-82.

[20] **Михайлов Б. И.** Исследование пульсаций в парогенерирующих трубках//Изв. СО АН СССР Сер. Техн. наук. -1985. -№10, вып. 2. -С. 43-47.

[21] **Жуков М. Ф., Смоляков В. Я., Урюков Б. А.** Электродуговые нагреватели газа(плазмотроны) –М.: Наука. 1973. -232с.

[22] **Калашников С. Г.** Электричество –М.: Наука. 1964. -668с.

[23] **Михайлов Б. И.** Влияние геометрии дуговой камеры типа давления и расхода плазмообразующего газа на осевую стабилизацию дуги в газовихревых плазмотронах//Теплофизика и аэромеханика. -2001. -Т. 8, №1. -С. 133-141.

[24] **Электродуговые** генераторы термической плазмы/М. Ф. Жуков, И. М. Засыпкин, А. Н. Тимошевский и др –Новосибирск: Наука. 1999. -712с. -(Низкотемпературная плазма Т. 17).

[25] **А. с.** 792614СССР, МКИН05В7/18, Н05Н1/24. Электродуговой подогреватель газа/М. Ф. Жуков, Б. И. Михайлов, В. И. Ефремов, А. С. Анышаков. Заявлено 5. 02. 79//Открытия. Изобретения. -1980. -48 Патент: БИ, 1997. №15, с. 262.

[26] **Пат.** России 1813309, МКИ Н 05В 7/18 Н05Н1/24. Электродуговой узел для нагрева водяного пара/В. П. Лукашов, Б. И. Михайлов, Ю. Ф. Трушиков и др//БИ. -1955. -№9.

[27] **Пат.** России 1503673, МКИ Н 01С 10/02. Установка для электродугового подогрева газа/Б. И. Михайлов, Я. Б. Иохимович, А. В. Балудин//БИ. -1955. -№36.

[28] **Пат.** России 1641179, МКИ Н 05В. Способ управления перемещением пятна дуги на внутренней поверхности цилиндрического электрода электродугового плазмотрона/Б. И. Михайлов, Я. Б. Иохимович, А. В. Балудин//БИ. -1955. -№36.

[29] **Михайлов Б. И., Шатохин В. Г.** Электрическая дуга в водяном паре//ⅧВсесоюз. Конф. по генераторам низкотемпературной плазмы. Тез. Докл. Фрунзе, 1980. Т. 3. -С. 64-67.

[30] **Михайлов Б. И.** Обобщение вольт-амперная характеристика газовихревых плазмотронов//ИФЖ. -1984. -Т. ⅪⅥ, №2. -С. 325-326.

[31] **Кутателадзе С. С.** Основы теории теплообмена Изд. 4-е, доп. -Новосибирск: Наука. 1970. -659с.

[32] **Михеев М. А.** Основы теплопередачи Изд. 3-е, перераб. -М.: Л.: ГЭИ, 1956. -392с.

[33] **Михайлов Б. И.** Тепловой КПД паровихревых плазмотронов//ⅨВсесоюз. Конф. по генераторам низкотемпературной плазмы. Тез. Докл. Фрунзе, 1983. -С. 336-337.

[34] **Ван-Дрист Э. Р.** Конвективная теплопередача//Турбулентные течение и теплопередача. -М.: Изд-во иностр. Лит., 1963. - С. 349-436.

[35] **Кржижановский Р. Е. Штерн З. Ю. и др** Теплофизические свойств неметаллических материалов. -Л.: Энергия, 1973. -335с.

[36] **Кобзарь Ю. Ф., Крупин А. Г., Кузьминых С. А. и др.** Низкотемпературная плазма-возможности технологического применения// Изв. Вузов. Физика(юбил выпуск). -2000. Т.

43, №4. -С. 41-46.

[37] **Каганович Б. М., Филиппов С. П., Анциферов Е. Г.** Эффективность энергетических техногий. -Новосибирск: Наука. 1989. -256с.

[38] **Михайлов Б. И., Перегудов В. С., Урбах Э. К.** Электродуговая плазма в процессах воспламенения и газификация угля//Ⅱ Всесоюз. Конф. по теплообмену в парогенераторах: Тез. Докл. -Новосибирск: Наука. 1990. -С. 13-15.

[39] **Войчак В. П., Михайлов Б. И., Гончаров А. Г.** Разработка плазменного газогенератора для ТЭС//ⅪВсесоюз. Конф. по генераторам низкотемпературной плазмы. Тез. Докл. -Новосибирск, 1989. -С. 32-33.

[40] **Плазменная.** безмазутная растопка котлов и стабилизация герения пылеугольного факела/М. Ф. Жуков, Е. И. Карпенко, В. С. Перегудов и др –Новосибирск: Наука. 1995. -304с. -(Низкотемпературная плазма Т. 16).

[41] **Шиллинг Г. Д., Бонн Б., Краус У.** Газификация угля –М.: Недра 1986 -176с.

[42] **Жуков М. Ф., Михайлов Б. И., Перегудов В. С. и др** Новые технологии сжигания топлива//Энергетика страны и регионов. Теория и методы управления. -Новосибирск: Наука. 1988. -С. 176-190.

[43] **Георгиев И. Б., Михайлов Б. И.** Газификация угля в плазме водяново пара//Химия высоких энергий -1991. -Т. 25, №4. -С. 76-80.

[44] **Georgiev I. B., Michailov B. I.** Same conclusions from results of study on solid fuel steam plasma gasification//Fuel. -1992. -Vol. 71. -P. 895-901.

[45] **Круковский В. К., Колобова Е. А.** Переработка угля в жидкие и газообразные топлива//Тр ИГИ –М 1981 –С71-78.

[46] **Георгиев И. Б., Михайлов Б. И.** Влияние температуры и состава среды на элергозатраты при плазменной газификации бурых углей различного качества//Изв. СО АН СССР Сер. Техн. наук. -1987. -№15, вып. 4. -С. 83-89.

[47] **Фролов В. А., Ноздренко Г. В., Засыпкин И. М. и др** Перспективы создания экологически чистых энерготехнологических комплексов в черной металлургии//Сталь -1990 -№9 –С42-46.

[48] **Michailov B. I.** Electric arc water-steam plasma in processes of solid fuel gasification//Thermal Plasma Torches and Technology. Vol. 2: Thermal Plasma and Technologies Research and Developments/Ed. By O. P. Solonenko. Cambrige Intern. Sci. Publ., 1998. -P. 335-351.

[49] **Масленников В. М., Выскубенко Ю. А., Штеренберг В. Я. и др.** Парогазовые установки с внутрицикловой газификацией топлива и экологические проблемы/Под ред. С. А. Христиановича и Т. К. Джейнса –М.: -Наука, 1983. -264с.

[50] **Лебедев Н. И.** Химия и технология основного органического и нефтихимического синтеза. -М.: Химия, 1971. -840с.

[51] **Смирнов Ю. В., Соколов Д. Д., Соколова И. Д. и др.** Атомная промышленность зарубежных стран. -М.: Атомиздат, 1980.

[52] **Туманов Ю. Н.** Низкотемпературная плазма и высокочастотные электромагнитные поля в процессах получения материалов для ядерной энергетики. -М.: Энергоатомиздат, 1989. -280с.

第 8 章

[1] **Электродуговые** генераторы термической плазмы/М. Ф. Жуков, И. М. Засып.

[2] **Бронфин Б.** Реакции фтора в плазме//Использование плазмы в химических процессах. -М.: Мир, 1970.

[3] **Zhukov M. F., Timoshevskii A. N., Pozdnyakov B. A., Ponkratov V. S.** Research of energetical characteristics of plasmatorch working on CF4// Thermal Plasmatorch and Technologies/Ed. By O. P. Solonenko. -Intern. Sci. Publ. Cambrige(England), 1998.

[4] **Жеенбаев Ж., Энгельшт В. С.** Двухструйный плозмотрон. Фрунзе: Илим, 1983.

[5] **Шайдуров В. С., Трунов Г. М.** Электродуговой подогреватель тетрафторметана с вихревой стабилицией дуги// Материалы к 8-й Всесоюз. Конф. по ГНП. -Алма-Ата, 1977. Т. 1.

第 9 章

[1] **Тихомиров И. А.** Высокочастотные факальные плазмотроны и их практическое использование//Изв. СО АН СССР Сер. Техн. наук. -1987. -№15, вып. 4. -С. 83-89.

[2] **Физика** и техника низкотемпературной плазмы. /Под ред. С. В. Дресвина –М.: Атомиздат, 1972. -352с.

[3] **Hittorf W.** Uber die Electricitetleitung der Gase//Annal. Phys. Chem. -1984. -Vol. 21.

[4] **Сорокин Л. М.** ВЧ-плазмотроны//Теория столба электрической дуги –Новосибирск: Наука. 1977. -Т. 1. -С. 150-163.

[5] **Рыкалин Н. Н., Кулагин И. Д., Сорокин А. М., Гугняк А. Б.** Высокочастотный плазмотрон с внешними электродами и продольными продувом газа//ЖТФ. -1976. -Т. 46, –вып. 4.

[6] **Кулагин И. Д., Поляков Г. Н., Снягков Ю. И., Сорокин А. М.** ВЧ-индукционный генератор плазмы мощиностью 500-1000кВт // Материалы ⅣВсесоюз. Конф. по ГНП. -Алма-Ата, КИНТАП 1977 , Т. 3. С50-54.

[7] **Тихомиров И. А., Власов В. А.** Плазма ВЧФ-разряд, ее свойства и диагностика// Изв. Вузов. Физика. -2000. №4. -С. 143-150.

[8] **Рыкалин Н. Н., Кулагин И. Д., Сорокин А. М., Гугняк А. Б.** Исследование энергетических параметров ВЧ-емкостного плазмотрна// ФИЗХОМ. -1975. -№4. -С. 17-24.

[9] **Аппаратура** и методы исследования ВЧ-разряда (по материалам семинара ВДНХ 16. 01. 1973г.) /Под ред. И. А. Тихомирова. -Томск: Изд-во ТГУ, 1976. -64с.

[10] **Русанов В. Д., Фридман А. А.** Физика химически активной плазмы –М.: Наука, 1984. -416с.

[11] **Дзюба В. Л., Даугов Г. Ю., Абдуллин И, Ш.** Электродуговые высокочастотные плазмотроны в химико-металлргических процессах –Киев: Высш. Шк., 1971. -170с.

[12] **Плазменная** металлургия/Цветков И. Ш., Николаев А. В., Панфилов С. А. и др -Новосибирск: Наука. 1992. -270с. -(Низкотемпературная плазма Т. 8).

[13] **Бабат Г. И.** Безэлектродные разряды и некоторые связанные с ними вопросы // Встн. Электропром. -1942. -№2. -С. 3-12.

[14] **Reed T. B.** Induktion-coupled Plsma Torch // J. Appl. Phys. -1961. -Vol. 32.

[15] **Зилитинкевич С. И.** Электричское факельное истечение//Телеграфия телефония без проводов. -1928. -№9. -С. 7-12.

[16] **Нейман М. С.** //Изв электропром-сти слабого тока. -1935. -№7. -С. 21-25.

[17] **Капцов Н. А.** Электроника. М.: ГЦТТЛ, 1954. -723с.

[18] **Тихомиров И. А., Тихомиров В. В.** Федянин Б. Я. Определение некоторых параметров ВЧ-факельного разряда//Изв ТПП. -1972. Т. 235. -С. 110-117.

[19] **Тихомиров И. А., Тихомиров В. В., Федянин Б. Я.** Некоторые электрофизичские характеристики ВЧ-факельного разряда//Изв. ТПП. -1976. Т. 276. -С. 17-23.

[20] **Григорович Р., Кристеску Д.** Теория ВЧ-факельного разряда// Оптика и спектроскопия -1959, –Т. 6, вып. 2. -С. 17-21.

[21] **Качанов А. В., Трехов И. С.** Электродинамическое описание ВЧ-факельного разряда//Физика газоразрядной плазмы. -М.: Атомиздат, 1968. -вып. 1. -С. 51-62.

[22] **Тихомиров И. А., Тихомиров В. В., Соловьев А. А.** Факельный разряд как линия с распределенными параметрами //Изв. ТПП. -1976. Т. 276. -С. 27-31.

[23] **Тихомиров И. А., Луценко Ю. Ю.** Соотношение между джоулевыми потерями для волн типа ТВ и ЕМ в канале ВЧ-факельного разряда//Изв. СО АН СССР Сер. Техн. наук. -1989. -вып. 1. -С. 81-84.

[24] **Стреттон Д** Теория электромагнетизма –М Гостехиздат 1948 -671с.

[25] **Тихомиров И. А., Луценко Ю. Ю.** Распредедление компонент электромагнетного поля и их затухание в каналах ВЧ-факельного разряда//Изв. СО АН СССР Сер. Техн. наук. -1989. №13, -вып. 3. -С. 109-115.

[26] **Тихомиров И. А., Луценко Ю. Ю.** Взаимосвязь геометрии канала ВЧ-факельного разряда с характеристиками его электромагнетного поля//ЖТФ. -1989. -Т. 59, –вып. 11. С. 128-130.

[27] **Margenau H.** Kondukton and dispersion of ionisid gases at gight frequenies//Phys. Rev. -1946. -N9/10. -Vol. 69-74.

[28] **Тихомиров И. А., Марусин В. В.** К распредедлению электронов по энергиям в факельном разряде//ЖТФ. -1967. -Т. 38, –вып. 1. С. 71-73.

[29] **Тихомиров И. А., Тихомиров В. В., Струнин В. И.** О фукции распредедления электронов по энергиям в ВЧ-факельном разряде//Изв. вузов. Физика. -1974. -Т. 4. -С. 31-35.

[30] **Тихомиров И. А., Марусин В. В.** Исследование акустического эффекта ВЧ-факельного разряда// Генераторы низкотемпературной плазмы. -М.: Энергия. 1969. С. 71-74.

[31] **Tikhomirov I. A., Vlasov V. A.** Diagnostics of gas composition of substance flame combustion using a transit-time mass-spectrometer//Proc. ⅢIntern. Seminar on Flame Structure. -Novosibirsk, 1989. -P. 12-14.

[32] **Романов Б. П. Тихомиров И. А.** Влияние облучения высококонцентрированными потоками энергии на структуру и свойства стекломалевых покрытий//Междунар конф по радиационной физике и химии неорганических материалов РФХ-9 –Омск Изд-во ТПУ 1996 –С335-336.

[33] **Tikhomirov I. A., Romanov B. P.** Modification of glass enamel platings by high-frequency plasma//Book of Abstracts Second Inter. Conf. MRSL-96. -Sumy: State University, 1996. -P. 68-69.

[34] **Тихомиров И. А., Романов Б. П**. Применение высокочастотного факельного разряда для ремонта стекломалевых покрытий// Материалы к 8-й Всесоюз. Конф. По физике газового разряда. -Рязань: Изд. РГРТА, 1996. Т. 4. -С. 123-125.

[35] Т**ихомиров И. А., Каренгин А. Г., Губайдулина Т. А**. Катализаторные покрытия на основе ультрадисперсных порошков сложных оксидов переходных и редкоземельных металлов//Сб. Докл. Междунар. Конф. “ультрадисперсные порошки и материалы” –Красноярск, 1996. -С. 143-145.

[36] **Тихомиров И. А., Власов В. А., Мышкин А. Ф.** Применение лазерных систем для исследования изменения дисперсности гетерогенных плазменных потоков// Оптика

атмосферы и океана. 1998. -№2. -С. 220-222.

[37] **Тихомиров И. А., Власов В. А., Мышкин А. Ф.** Стенд для изучения динамики гранулометрического состава запыленной плазмы// ПТЭ. -1998. -№2. -С. 168-169.

[38] **Тихомиров И. А., Власов В. А., Цимбал Б. Н., Мышкин В. Ф.** Устройство для регистрации полной индикатрисы рассяния. Свидельство на полезную модель. № 12251 от 07. 06. 99.

[39] **Тихомиров И. А., Власов В. А., Мышкин А. Ф.** Лазерная диагностика гранулометрического состава дисперсной фазы в плазме//Завод. Лаб. Анализ материалов. -1999. -№3, т. 65. -С. 24-27.

[40] **Тихомиров И. А., Теплоухов В. В., Каренгин А. Г.** ВЧ-плазмотроны и их использование для переработки фторидов//Тр. ⅡВсесюз. Симпоз. по химии фоторидов. -М.: Изд-во АН СССР, 1970. -С. 17-20.

[41] **Тихомиров И. А., Тихомиров В. В., Струнин В. И.** ВЧ-плазмотрон для исследований по плазмохимии и плазмофизике// ПТЭ. -1974. -№3. -С. 151-152.

[42] **Тихомиров И. А. , Каренгин А. Г., Квеско С. Б.** Плазмохимичскй процесс переработки диспергированных водных растворов солей металлов// Физхом -1984. -№ 5. -С. 42-46.

[43] **Тихомиров И. А., Каренгин А. Г., Меркулов А. В.** Моделирование процессов получения в низкотемпературной плазме каталически активных ультрадисперсных порошов переходных и редкоземельных металлов//Сб. Докл. Межрегион. Конф. “ультрадисперсные порошки и материалы”–Красноярск, 1996. -С. 32-34.

第 10 章

[1] **Шарафутдинов Р. Г., Бакланов М. Р. и др** Особенности процессов осаждения и свойства слоев кремния, полученных струйным плазмохимическим методом с электронно-лучевой активацией газов//ЖТФ. -1995. -Т. 65(1). С. 181-186.

[2] **Mullins C. B., Pacheko K. A., Banerjee S.** Growth and characterization of silicon thin films employing supersonic jets of SiH_4 on polysilicon and Si(100)//J. Appl. Phys. -1997. -Vol. 82(12). -P. 6281-6290.

[3] **Струнин В. И., Баранова Л. В., Усов В. А., Худайбергенов Г. Ж.** Струйный мутод формирования пленок аморфного кремия//Тез. Докл. Ⅹ конф. по физике газового разряда –Рязань, 2000. -Ч. 1. С. 182-183.

[4] **Струнин В. И., Худайбергенов Г. Ж., Шкуркин В. В.** Программа расчета энергетического распределения электронов в плазме газового разряда// Вестн ОмГУ. -2000. -Т. 2. С. 27-29.

[5] **Деркюгин А. А., Кочетов И. В. и др** Фукция распределения электронов и взаимодействие электронов с молекулами моносилана в тлеющем разряде// Теплофизика высоких температур. -1985. Т. 23(3), №5. -С. 435-439.

[6] **Kurachi M., Nakamura Y.** Electron collision cross sections for monosilane molecule//J. Phys. D: Appl. Phys. -1989. -Vol. 22. -P. 107-112.

[7] **Van de Sanden M. C. M., Severens R. J., Kessels W. M. M. et al.** Plasma chemistry aspects of a-Si: H deposition using an expanding thermal plasma//J. Appl. Phys. -1998. -Vol. 84(5). -P. 2426-2435.

[8] **Kushner M.** A model for the discharge kinetics and plasma chemistry during plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous silicon //J. Appl. Phys. -1988. -Vol. 63(8). -P. 2532-2551.

[9] **Горбачев Ю. И., Затевахин М. А., Каганович И. Д.** Моделирование роста пленок гидрированного аморфного кремния из ВЧ-разрядной плазмы//ЖТФ. -1996. -Т. 66. С. 89-110.

第 11 章

[1] **Грачев Л. П., Грицов Н. Н., Мишин Г. И. и др** Поперечный разряд в сверхзвуковой струе воздуха. -Л., 1989. -33с. -(Препр. / ЛФТИ, № 1414).

[2] **Лосев С. А.** Газодинамические лазеры М.: Наука 1977-336с.

[3] **Андерсон Дж.** Газодинамические лазеры М.: Мир 1979-202с.

[4] **Горшков И. И., Ионин АА Котков АА и др.** Электроионизационный СО-лазер с охлаждением в сверхзвуковом потоке// Сообщ по физике -1989 -№5 –С 31-33.

[5] **Алферов В. И., Бушмин А. С., Дмитриев А. М.** Решетка сопел и балластное сопротивление для создания тлеющего разряда в потоке газа//Приборы и техника эксперимента. -1985. №1. -С. 143-145.

[6] **Галеев И. Г., Гончаров В. Е., Тимеркаев Б. А. и др.** Особенности тлеющего разряда в сверхзвуковом потоке газа//ТВТ. -1990. Т. 28, №5. -С. 843-846.

[7] **Гончаров В. Е., Тимеркаев Б. А., Торопов В. Г. и др.** Характеристика тлеющего разряда в сверхзвуковом потоке газа//Инверсная заселенности и генерация на переходах в атомах и молекулах: Тез. Докл. 4. 1. -Томск, 1986. -С. 43-44.

[8] **Галеев И. Г., Тимеркаев Б. А., Торопов В. Г. и др.** Способ генерации плазмы на основе затрудненного разряда в сверхзвуковом потоке газа//Генераторы низкотемпературной плазмы: Тез. Докл. 4. 1. -Новосибирск, 1989. -С. 8-9.

[9] **Галеев И. Г., Тимеркаев Б. А., Торопов В. Г. и др.** Экспериметарьное исследование особенности тлеющего разряда в сверхзвуковом потоке газа//Физика газавого разряда:

Межвуз. Сб. -Казань, 1992. -С. 45-52.

[10] **Галеев И. Г., Гончаров В. Е., Тимеркаев Б. А. и др.** Тепловое состояние катода плазмотрона со сверхзвуковым потоком газа//Физика газавого разряда: Тр. Конф. -Казань, 1992. -С. 162-163.

[11] **Галеев И. Г., Гончаров В. Е., Тимеркаев Б. А. и др.** Характеристика газавого разряда в микросоплах// ТВТ. -1992. -Т. 30. -С. 439-444.

[12] **Галеев И. Г., Гончаров В. Е., Тимеркаев Б. А. и др.** Электричскй разряд в сверхзвуковом потоке в микросоплах//Физика газавого разряда: Тр. Конф. -Казань, 1992. -С. 160-161.

[13] **Тимеркаев Б. А., Фасхутдинов А. Х.** Квазинепрерывный самостоятельный продольный газавый разряд в сверхзвуковом потоке газа//Плазменная техника, технология и их примение на предприятиях республики: Тез. Докл. -Казань, 1988. -С. 13-14.

[14] **Даутов Г. Ю., Тимеркаев Б. А.** Генераторы неравновесной газоразрядной плазмы. -Казань: ФЭН, 1996. -200с.

第 12 章

[1] **Kroto H. W., Heath J. R., Brien S. C. et al**. $C_{60:}$ Buckmisterfullerene // Nature. -1985. -Vol. 318. -P. 162.

[2] **Yadav T.** Fullerene Synthesis and Processing. Pt 1: Marketing Analysis // Proc. Symp. on Recent Advances in Chemistry and Physics of Fullerene and Related Materials/ Ed. R. Ruoff, K. Kadish. The Electrochem. Soc. Proc. Serirs, 1994. -Vol. PV94-24. P. 111-119.

[3] **Kratschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R.** Solid C_{60}: a new form of carbon // Nature. -1990. -Vol. 347. P. 354.

[4] **Parker D. H., Wurz P., Chatterjee K. et al.** High-Yield Synthesis Separation and Mass-Spectrametric Characterization of Fullerence C_{60} to C_{266} /J. Am. Chem. Soc. -1991. -Vol. 113. -P. 7499-7503.

[5] **Афанасьев Д. В., Блинов И. О., Богданов А. А. и др.** Образование фуллеренов в дуговом разряде Ч. 1// ЖТФ. -1994. -Т. 64, вып. 10. -С. 76-90.

[6] **Belz T., Find J. et al.** On the Production of Different Carbon form by Electric Arc Graphite Evaporation // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. -1997. -Vol. 101. -C. 712-725.

[7] **Афанасьев Д. В., Богданов А. А., Дюжев Г. А., Кругликов А. А.** Образование фуллеренов в дуговом разряде Ч. 2// ЖТФ. -2000. -Т. 67, вып. 2. -С. 125-128.

[8] **Безмельницын В. Н., Елецкий А. В., Окунь М. В.** Фуллрены в растворах // УФН. -1998. -Т. 168, вып. 11. -С. 1195-1220.

[9] **Богданов А. А., ДайАфанасьев Д. В., нингер Д., Дюжев Г. А.** Перспективы развития промышленных методов производства фуллеренов // ЖТФ. -2000. -Т. 70, вып. 5. -С. 1-7.

[10] **Dyuzhev G. A.** Fullerene in an Arc Discharge // Mol. Mat. -1996. -Vol. 7. -P. 61-68.

[11] **Ebbesen T. W., Tabuchi J., Tanigaki K.** The mechanistics of fullerene formation //Chem. Phys. Lett. -1992. -Vol. 191, N3. -P. 336-338.

[12] **Дюжев Г. А., Каратаев В. И**. Где в дуговом разряде образуются фуллрены?// ФТТ -1994 –Т 34 №9 –С2795-2796.

[13] **Hunter J. M., Fye J. L., Jarrold M. F.** Annealing Carbon Cluster Ions: A Mechanism for Fullerene Synthesis // J. Chem. Phys. -1994. -Vol. 98. -P. 1810-1818.

[14] **Huczko A., Lange H. Et al.** Fullerene Formation in Carbon Arc: Electrode Gap Dependence and Plasma Spectroscopy //J. Phys. Chem. -1977. -Vol. 101. -P. 1267-1269.

[15] **Афанасьев Д. В., Дюжев Г. А., Каратьев В. И.** Влияние заряженных частиц на процесс образования фуллренов // Письма в ЖТФ. -1999. -Т. 25, вып. 5. -С. 35-40.

[16] **Афанасьев Д. В., Баранов Г. А., Богданов А. А. и др.** Обогащение фуллренов изотопом 13С// Письма в ЖТФ. -1999. -Т. 25, вып. 18. -С. 12-18.

[17] **Ramakrishnan S., Stokes A. D., Lowke J. J.** //J. Phys. D. -1978. T. 25, -Vol. 11. -P. 2267-2280.

[18] **Афанасьев Д. В., Дюжев Г. А., Кругликов А. А.** Влияние гозовых потоковна на процесс образования фуллренов //ЖТФ. -2001. -Т. 71, вып. 7. -С. 137-139.

[19] **Афанасьев Д. В., Богданов А. А., Дайнингер Д. и др.** Образование фуллренов в дуговом разряде в присутствии водорода и кислорода // ЖТФ. -1999. -Т. 69, вып. 12. -С. 48-51.

[20] **Крестинин А. В.** Образование сажевых частиц как процесс химической конденсации полиинов // Хим. Физика. -1998. -Т. 17(8), –С. 41-56.

[21] **Huffman D. R. Fullerene Sool**: What is It? What in It? //Mol. Mat. -1996. -Vol. 7. -P11-16.

[22] **Горелик О. П., Дюжев Г. А., Новиков Д. В. и др.** Кластерная структура частиц фуллереносодержащей сажи и порошков фуллеренов С60 // ЖТФ. -2000. -Т. 70, вып. 11. -С. 118-125.

[23] **Федер Е.** Фракталы –М.: Мир, 1982.

[24] **Михайлов Е. Ф., Власенко С. С.** Образование фрактальных структур в газовой фазе// УФН. -2001. -Т. 71, вып. 5. -С. 134-135.

[25] **Афанасьев Д. В., Дюжев Г. А., Кругликов А. А.** Потоки углерода из дугового разряда в режимах оптимальных для получения фуллеренов// ЖТФ. -2001. -Т. 71, вып. 5. -С. 134-135.

[26] **Алексеев Н. И., Chibante F., Дюжев Г. А.** О трансформации углеродного пара в газо-плазменной струе дугового разряда// ЖТФ. -2001. -Т. 71, вып. 6. -С. 122-126.

[27] **Натансон Г. Л.** // Докл. АН СССР. -1957. -Т. 112, №1. -С. 100-103.

[28] **Schwiegert V. A., Alexandrov A. L., Morokov Y. N. et al.** Kinetics of carbon cluster isomerizations: from tricyclic rings to fullerenes // Chem. Phys. Lett. -1995. -Vol. 235. -P. 221.

[29] Strout D. L., Scuseria G. E. A Cycloaddition Model for Fullerene Formation // J. Phys. Chem. -1996. -Vol. 100. -P. 6492-6498.

[30] **Алексеев Н. И., Дюжев Г. А.** Образование фуллеренов в плазмы газового разряда. Ⅰ. Кинетика образования фуллеренов из полициклических структур// ЖТФ. -1999. -Т. 69, вып. 9. -С. 104-109.

[31] **Нерушев О. А., Сухинин Г. И.** Кинетика образования фуллеренов при электродугоаом испарении графита// ЖТФ. -1997. -Т. 67, вып. 2. -С. 41-49.

[32] **Крестинин А. В., Моравский А. П., Теснер П. А.** Кинетическая модель образования фуллеренов C_{60} и C_{70} при конденсации углеродного пара// Хим. Физика. -1998. -Т. 17, вып. 9. -С. 70-85.

[33] **Алексеев Н. И., Дюжев Г. А.** Статистичская модель образования фуллеренов на основе квантово-химических расчетов Ⅰ. Наиболее вероятные предшественники фуллеренов// ЖТФ. -2001. -Т. 71, вып. 5. -С. 67-70.

[34] **Алексеев Н. И., Дюжев Г. А.** Статистичская модель образования фуллеренов на основе квантово-химических расчетов Ⅱ. Обоснование модели и кинитики трансформации в фуллерен// ЖТФ. -2001. -Т. 71, вып. 5. -С. 71-77.

[35] **Алексеев Н. И., Дюжев Г. А.** Образование фуллеренов в плазмы газового разряда Ⅱ Динамика реакций между заряженными и нейтральными кластерами углерода// ЖТФ. -1999. -Т. 69, вып. 12. -С. 42-47.

第 13 章

[1] **Cherayi G. G.** The impact of electromagnetic energy addition to air near the flying body on its aerodynamic characteristics (Russian Contribution) // Workshop Weakly Ionized Gases. -Norfolk: AIAA, 1998. -P. 1-20.

[2] **Finley P. J.** // J. Fluid. Mech. -1966. -Vol. 26, N 2. -P. 337-368.

[3] **Юдинцев Ю. Н., Чиркашенко В. Ф.** //Газодинамика и акустика струйных течений Новосибирск ИТПМ СО АН СССР 1979 –С 75-106.

[4] **Жирников Б. Л., Петров К. П.** Современные проблемы аэродинамики –М Машиностроение 1978 –С114-122.

[5] **Третьяков П. К., Гаранин А. Ф., Грачев Г. Н., Фомин В. М.** // Докл. РАН. -1996. -Т. 351, № 3. С. 339-340.

[6] **Ganiev Yu. Ch., Gordeev V. P., Krasilnikov A. N. et al.** Experimental study of the possibility

of reducing aerodynamic drag by employing plasma injection // Proc. Third intern. Conf. On experimental fluid mechnics. -Korolev, 1997.

[7] **Klimov A.** Anomalous supersonic flow and shock wave structure in weakly ionized plasmas: Proc. 1-st Workshop on weakly ionized gases. -Colorado: USAF Academy, 1997.

[8] **Leonov S.** Experimental on influence of plasma jet lift and drag of wing: Proc. 1-st Workshop on weakly ionized gases. -Colorado: USAF Academy, 1997.

[9] **Фомин В. М., Малмус Н., Маслов А. А.** Влияние встречной плазменной струи на суммарные и распределенние аэродинаьические характеристики за тупленного тела// Докл. РАН. -1999. -Т. 368, № 2. С. 197-200.

[10] **Чжен П.** Управление отрывом потока. -М.: Мир. 1979.

[11] **Лукьянов Г. А.** Сверхзвуковые струи плазмы. Л.: Машиностроение, 1985. -264с.

[12] **Черный Г. Г.** Течение газа с большой сверхзвуковой скоростью. М.: Физиматгиз. 1959. -220с.

[13] **Fomin V. M., Maslov A. A., Malmuth N. D., Fomichev V. H. et al.** Influence of a counterflow plasma jet on supersonic blunt-body pressures // AIAA Journ. -2002. -Vol. 40, N6. P. 1170-1177.

第 14 章

[1] **Клубникин В. С., Карасев М. В., Петров Г. К.** Плзменное напыление покрытий в активных средах. -Л.: Знание, 1990.

[2] **Plasma** spray guns // Procpect of Plasma-Technik AG. -1996.

[3] **Клубникин В. С.** Сверхзвуковое плзменное напыление высокоплотных и прочных покрытий// Пленки и покрытия 98: Тр. 5-й Междунар. Конф. СП6: Полиплазма , 1998. С. 35-38.

[4] **Pat.** GB N959472. Improvement in (or) relating to Plasma Jet Torches / G. G. Dewsnap, L. Heatcote, G. Darnbrook. -Publ. 03. 06. 64.

[5] **Клубникин В. С., Смирнов В. Г.** Особенности многодуговых плазменных систем // Изв. Вузов. Электромеханика. 1984. -№9. -С. 27-33.

[6] **Многодуговые** системы О. Я. Новиков, П. И. Тамкиви, А. Н. Тимошевскй, В. С. Клубникин и др –Новосибирск: Наука, 1988. -133с.

第 15 章

[1] **Ogawa K., Shoji T., Aoki H. et al.** Mechanic understanding for thermal barrier coating // JSME Intern. Journ. Series A. -2001. -Vol. 44, -P. 507-513.

[2] **Ogawa K., Kato T., Shoji T.** Improvement of interface bond strength between ceramic thermal barrier coating and metal bond coating // Proc. Intern. Thermal Spray Conf., 4-6 March 2002. -Essen, 2002. -P. 900-904.

[3] **Meier S. M., Gupta D. K.** The evolution of the thermal barrier coating in gas turbine engine application // Eng. Gas Turbine and power. -1994. -N 16. -P. 250-257.

[4] **Vardelle M., Vardelle A., Li K. -I et al.** Coating generation: Vaporization 0f particles in plasma spraying and splat formation // Pure Appl. Chem. -1996. -Vol. 68, N5. -P. 1093-1099.

[5] **Fauchais P., Vardelle M., Vardelle A. et al.** Parameters controlling the generation and properties of plasma sprayed zirconia coatings // Plasma Chemistry and Plasma Processing. -1996. -Vol. 16, N 1. -P. 99S-125S.

[6] **Matejicek J., Sampath S., Herman H.** Processing effects on splat formation, microstructure and quenching stress in plasma sprayed coatings, Thermal Spray. Meeting the Challenges of the 21st Century / Ed. by C. Coddet //ASM Interm., Material Park. -Ohaio, 1998. -P. 419-424.

[7] **Fan X., Gitzhofer F., Boulos M.** Investigation of alumina splats formed in the induction plasma process // Thermal Spray Technology. -1998. -Vol. 7, N 2. -P. 197-204.

[8] **Shinoda K., Han P., Yoshida T.** The microstructure of YSZ splats deposited by hybrid plasma spraying // Proc. of 15th Intern. Symp. on Plasma Chemistry, 9-13 July 2001. -Orleans, Prance, 2001. -Vol. 6. -P. 2661-2666.

[9] **Solonenko O. P., Neronov V. A., Smirnov A. V., Kuz'min V. I.** Structure, porosity and adhesion of ceramic coating sprayed under different regimes of plasma jet outflow // Proc. of 14th Intern. Symp. on Plasma Chemistry, 2-6 Aug. 1999. -Prague, 1999. -Vol. 4. -P. 2127-2132.

[10] **Mostaghiml J.** Modeling droplet in plasma spray processes // Pure Appl. Chem. -1998. -Vol. 70, N 6. -P. 1209-1215.

[11] **Solonenko O. P., Golovin A. A., Shurina E. P. et al.** Peculiarities of ceramic splats formation under plasma spraying: Theory, computer simulation and physical experiment // Proc. of 1st Intern. Symp. on Advanced Fluid Information, 4-5 Oct. 2001. -Sendai, Japen, 2001. -P. 492-497.

[12] **Солоненко О. П., Шурина Э. П., Головин А. А.** Конечноэлементное моделирование соударение капли расплава с подложкой при плазменном напылении // Физ мезомеханика. -2001. -Т. 4, №1. С. 119-127.

[13] **Попов В. Н.** Моделирование затвердевания металлической капли на халодной подложке // Мат моделирование -2001 –Т 13 -№9 –С. 119-127.

[14] **Солоненко О. П., Смирнов А. В., Клименов В. А. и др.** Роль границ раздела при

формировании сплэтов и структуры покрытий // Физ мезомеханика. -1999. -Т. 2, №1-2. С. 123-140.

[15] **Солоненко О. П., Смирнов А. В.** Соударение капли расплава с поверхностью Теория и модельный эксперимент // Докл. РАН. -1998. -Т. 363, № 1. С. 46-49.

[16] **Высокоэнергетические** процесы обработки материалов / О. П. Солоненко, А. П. Алхимов, В. В. Марусин и др –Новосибирск: Наука. 2000. С. 226-425. -(Низкотемпературная плазма Т. 18).

[17] **Solonenko O. P.** Equilibrium solidification of melted microdroplets under their collision with substrate: Theory and application in thermal spray technology // Thermal Plasma Torches and Technology. -Vol. 2: Thermal Plasma and Allied Technologies. Research and Development. -Cambridge Interm. Sci. Publ., 2001. -P. 78-98.

[18] **Solonenko O. P., Smirnov A. V.** Equilibrium solidification of melted microdroplets under their collision with substrate: Model experiment and critrial generalisation of splats morphology // Ibid. -P. 99-113.

[19] **Солоненко О. Р.** Теплофизические основы формирования плазменных покрытий из порошков оксидов // Физ мезомеханика. -2001. -Т. 4, № 6. С. 79-56.

[20] **Solonenko O. P., Mikhalchenko A. A., Kartaev E. V. et al.** Model studying zirconia droplet deposition and solidification on substrate under plasma spraying: theory and experiment verification // Proc. 5th JSME-KSME Fluid Engineering Conf., 17-22 Nov. 2002. -Nagoya: Elecronic publ., 2002.

[21] **Solonenko O. P., Mikhalchenko A. A., Gavrlov V. A., Kartaev E. V.** High-speed laser-optical computerized apparatus for complex studying a disperse component in dusty plasma flow// Proc. of 14th Intern. Symp. on Plasma Chemistry, Aug. 2-6, 1999. Prague, 1999. -Vo2. -P. 439-444.

[22] **Свет Д. Я., Пырков Ю. Н.** Плотниченко В. Г. Определение температуры и спектральной излучательной способности веществ недоступных для непосредственного контакта// Докл. РАН. -1998. -Т. 361, № 5. С. 626-629.

[23] **Леонов А. С., Русин С. П.** О решении обратной задачи определения температуры по теплового излучения нагретых тел //Теплофизика и аэромеханика. -2001. -Т. 8, №3. -С. 475-486.

[24] **Излучательные** свойства твердых материалов: Справочник Под ред. АЕ Шейндлина –М.: Энергия, 1974. -470с.

[25] **Домбровский Л. А.** Тепловое излучение сферичской частицы из полупрозрачново материала //Теплофизика высоких температур. -1999. Т. 37. №2. -С. 284-293.

第 16 章

[1] **Серебрякова Т. И., Неронов В. А., Пешев П. Д.** Высокотемпературные бориды. -М.: Металлургия, Челяб. отд-ние, 1991. -368с.

[2] **Сверхтвердые** материалы / Под ред. Н. Н. Францевича. -Киев: Наук. Думка, 1980. -296с.

[3] **Эльбор** в машиностроении / Под ред. В. С. Лысанова. -Л.: Машиностроение, 1978. -280с.

[4] **Самсонов Г. В**. Неметаллические нитриды. -М.: Металлургия, 1969. -264с.

[5] **Самсонов Г. В., Верейкина Л. Л.** Фосфиды. -Киев: Ин-т металлокерамики и спец. сплавов АН УССР, 1961. -128с.

[6] **Емелькин В. А., Серебренников Г. П., Амосов Ю. И., Чернов А. А.** Синтез упрочняющих покрытий на основе кубического нитрида бора в послесвечении СВЧ-разряда // Неорган. Материалы. -1955. -Т. 31, № 8. -С. 1095-1071.

[7] **Bardos L.** Afterglow and decaying plasma CVD systems // Vacuum -1988 –Vol. 38, N8-10. -P. 637-642.

[8] **Быков А. Ф., Емелькин В. А., Рудина Н. А., Марусин В. В.** Получение пленок нитрида и оксинитрида кремия в азотном послевечении // Изв. СО АН СССР Сер. хим. наук. -1984. -№ 2, вып. 1. -С. 32-35.

[9] **Смирнова Т. П., Храмова Л. В., Яшкин И. Л. и др.** Получение слоев нитрида бора при непрямой высокочастотной активации боразола // Неорган. Материалы. -1992. -Т. 28, № 7. -С. 1414-1419.

[10] **Lucovsky G., Tsu D. V., Kim S. S. et al.** Formation of thin film dielectric by the remote plasma-enhanced chemical-vapor-deposition (Remote PECVD) // Appl. Surf. Sci. -1992. -T. 28, N 1-4. -P. 33-56.

[11] **Савельев А. А., Пухов А. А., Вишняков Б. А. и др.** Свойства пленок нитрида бора полученных разложением боразина в ВЧ-плазме // Физика и химтя обраб. Материалов. 1981. -№ 2. -С. 85-88.

[12] **Konvetakis I., Patel V. V., Miller C. W., Beach D. B.** Composition and structure of boron nitride films deposited by chemical vapor deposition from borazine // Vac. Sci. Technol. A. -1990. -Vol. 8, N 6 –P. 3929-3933.

[13] **Chopra K. I., Agorwal V., Vankar V. D. et al**. Synthesis of cubic boron nitride films be activated reactive evaporation of H3Bo3 // Thin Solid Films. -1985. -Vol. 126, -P. 277-312.

[14] **Osaka Y., Chayahara A., Yokoyama H. et al.** Characterization of BN thin films deposited by plasma CVD // Mater. Sci. Forum. -1990. -Vol. 54-55. -P. 277-294.

[15] **Dana S. S.** The properties of low pressure chemical vapor deposited boron nitride thin films //

Mater. Sci. Forum. -1990. -Vol. 54-55. -P. 229-260.

[16] **Малоголовен В. Г., Якименко В. М., Петруша И. А.** Спектры ИК-поглощения монокристаллами кубического нитрида бора // Синтетические алмазы. -1976. -№ 2. -С. 10.

[17] **Адауров Г. А., Алиев З. Г., Атовмян Л. Д. и др.** Образование вюртцитоподобной модификации нитрида бора при ударном сжатии // Докл. АН СССР. -1967. -Т. 172, №5. -С. 1068-1069.

[18] **Mineta S., Kohata M., Yasunaga N., Kikuta J.** Preparation of cubic boron nitride films by CO_2 laser physical vapour deposition with simultaneous nitrogen ion supply // Thin Solid Films. - 1990. -Vol. 89. -P. 125-138.

[19] **Feldman Ch., Ordway F., Bernstein G.** Distinguishing thin film and substrate contributions in microindentation hardness measurements // Vac. Sci. Technol. A. -1990. -Vol. 8, N1. -P. 117-121.

[20] **Kester D. G., Ailey K. S., More K. L., Davis R. F.** Phase evolution in boron nitride thin films // G. M. R. Abstracts. -1993. -Vol. 8, N 6. -P. 3.

[21] **Jonsson B., Hogmark S.** Hardness measurements of thin films // Thin Solid Films. -1984. -Vol. 14, N 6. -P. 257-269.

[22] **Veprek S.** Plasma-induces and plasma-assisted chemical vapour deposition // Thin Solid Films. -1985. -Vol. 130, N 1-2. -P. 135-154.

[23] **Косинова М. Л.** Химическое осаждение пленок нитрида и карбонитрида бора из паров летучих соединений бора: Автореф. Дис.... канд. Хим. Наук. -Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2000. -20с.

[24] **Сальман Е. Г., Косинова М. Л., Коршунов А. Н. и др.** Диэлектрические слои BNx: H, полученные газофазным осаждением, активированным плазмой и дополнительным электрическим полем // Неорган. Материалы. -1995. -Т. 31, № 12. -С. 1541-1544.

[25] **Аккерман З. Л., Косинова М. Л., Румяцев Ю. М.** Дегирирование тонких пленок BNx: H, в процессе высокотемпературного отжига // Неорган. Материалы. -1995. -Т. 31, № 1. -С. 67-71.

[26] **Akkerman Z. L., Kosinnova M. L., Fainer N. I. et al.** Chemical stability of hydrogen-containing boron nitride films obtained by plasma enhanced chemical vapour deposition // Thin Solid Films. -1995. -Vol. 260. -P. 156-160.

[27] **Kosinova M. L., Rumyantsev Yu. M., Fainer N. I. Kuznetsov F. A.** RPECVD boron nitride layers from borazine as single-source precursor // Proc. 14th. Interm. Conf. on CVD and EUROCVD-11, Paris, 1997: Electrochem. Soc. Proc. -1997. -Vol. 97-25, -P. 441-446.

[28] **Kosinova M. L., Fainer N. I., Rumyantsev Yu. M. et al.** Structure and composition investigation of RPECVD SiCN and LPCVD BCN films // J. Phys. Ⅳ France. -2001. -Vol. 11. -Pr. 3-987. -3-994.

[29] **Демин В. Н., Басов А. И., Аккеман З. Л.** Газофазное осаждение пиролитичесского нитрида бора пиролизом боразина // Неорган. Материалы. -2000. -Т. 34, № 8. -С. 986-989.

[30] **Demin V. N., Asanov I. P., Akkerman Z. L.** Chemical vapor deposition of pyrolytic boron nitride from borazine // Vac. Sci. Technol. A. -2000. -Vol. 18, N1. Jan/Feb –P. 94-98.

[31] **Нечепуренко А. С.** Бескислородные соединения бора – материалы нового поколения // Флагману передовой науки и производства 70 лет: Сб. Науч. Тр. -Екатеринбург: УНИХИМ, 1999. -Вып. 71. -С. 40-58.

[32] **Нечепуренко А. С., Поженский С. В., Самунь С. В.** Применение бора и его соединений для обеспечения радиационной безопасности работы АЭС // Техноген-97: Тез. 1-й Рос. Науч. -техн. Конф. -Екатеринбург, 1997. С. -64.

[33] **Самсонов Г. В., Кулик О. П., Полищук В. С.** Получение и методы анализа нитридов – Киев: Наук. Думка, 1978. -320с.

[34] **Nechepurenko A., Samuni S.** Oxidation protection of Graphite by BN coating // J. Solid State Chemistry. -2000. -Vol. 154. -P. 162-164.

[35] **Новые** материалы и технологии Экстремальные технологические процессы М. Ф. Жуков, В. А. Неров, В. П. Лукашов и др –Новосибирск: Наука. 1992. -183с.

[36] **Бориды** алюминия П. С. Кислый, В. А. Неров, Т. А. Прихна, Ю. В. Бевза. -Киев: Наук. Думка, 1990. -192с.

[37] **Неронов В. А.** Бориды алюминия. -Новосибирск: Наука, 1966. -71с.

[38] **Неронов В. А.** Цикл исследованиий и разработок экстремальных процессов получения тугоплавких боридов и материалов на их основе: Дис.... д-ра. техн. наук. -Новосибирск: ИТПМ СО РАН, 1998. -53с.

[39] **Корчагин М. А., Подергин В. А.** Исследование химических превращений при горении конденсированных систем // Физика горения и взрыва. -1979. -№ 3. С. 48-53.

[40] **Неронов В. А., Корчагин М. А.** Исследование механизма взаимодействия бора с тугоплавкими металлами // Химия в интересах устойчивого развития. -2000. -Т. 8. -С. 211-215.

[41] **Bokhonov B., Korchagin M**. In situ investigation of stage of the formation of eutectic alloys in Si-Au and Si-Al systems // J. Alloys and Compounds. -2000. -Vol. 312. -P. 238-250.

[42] **Chupov V. D., Vil’k Yu. N.** Pointed properties and fields of use construction ceramic materials from BN and Si_3N_4 // 14th Intern. Symp. on Boron, Borides and Related Compounds: Program and Abstracts. -SPb. -2002. -P. 89.

[43] **Dogal E., Zaitsev G., Jashin V.** Composite Materials Based on Cubic Boron Nitride (CBN) and Refractory Oxides Development and Application Experience // Ibid. -P. 90.

[44] **Garshin A., Shvaiko-Shvaikovsky V.** Theoretical Analysis of Formation of Point Defects in Boron Nitride // P. 111.

[45] **Goretta K. C., Routbort J. L., Cruse T. A. et al.** Fracture and Creep of Si3N4/BN Fibrous Monoliths // Ibid. -P. 129.

第 17 章

[1] **Кинетика** и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме / Под ред ЛС Полака –М Наука 1965.

[2] **Tukhvatullin A. M., Isinger Yn. -V., Zasypkin I. M. et al.** Plasmachemical reprocessing of hydrocarbon stock and organic wastes from chemical processes // Plasma jets in the development of new materials technology: Proc. Intern. Workshop, 3-9 Sept. 1990. Frunze. -Utrecht; Tokyo: VSP, 1990. P. 493-497.

[3] **Новые** материалы и технологии Экстремальные технологические процессы М. Ф. Жуков, В. А. Неров, В. П. Лукашов и др –Новосибирск: Наука. 1992.

[4] **Тухватуллин А. М., Изингер Ю. В.** Технико-экономическое обоснование использования плазмохимического ацетилена из угля в хлорорганическом синтезе // Технико-экономическое обоснование плазмохимического процессов переработки углей углеводородов. -Иркутск: СЭИ СО АН СССР, 1989. -С. 56-61.

[5] **Тухватуллин А. М., Володин Н. Л., Рудзит Н. Р. и др**. Освоение технологии получения ацетилена и этилена плазмохимическим пиролизом бензина на установке мощностью 1, 5МВт // Тез. Докл. Ⅱ Всесоюз. Совещ. по плазмохимической технологии и аппаратостроению. -М., 1977. -С. 244-246.

[6] **Антонов В. Н., Лапидус А. С.** Производства ацетилена. -М.: Химия, 1970. -С. 393-403.

[7] **Жуков М. Ф., Калиненко Р. А., Левицкий А. А., Полак Л. С.** Плазмохимическая переработка угля. -М.: Наука, 1990.

第 18 章

[1] **Плазмохимическая** переработка углеводородрого сыры, органических отходов химических производств и угля // Новые материалы и технологии: Экстремальные технологические процессы / Под ред. М. Ф. Жуков, В. А. ВЕ Панина –Новосибирск: Наука. 1992. -С. 103-111.

[2] **Пат.** РФ № 2093754, МКИ 6F 23G 5/00. Способ и устройство для плазменного пиролиза

жидких углеводорода / М. Ф. Жуков, В. С. Кобрин, В. П. Лукашов и др // БИ. 1997. -№ 29.

[3] **Кобрин В. С., Лукашов В. П., Поздняков Б. А. и др.** Плазмохимическая установка для обезреживания галоидосодержащих отходов // Физика и техника низкотемпературной плазмы: Материалы конф. -Минск, 13-15 сент., 1994. -Т. 2. С. 214-217.

[4] **Zhukov M. F., Lukashov V. H., Park H. S. et al.** Medical waste treatment by plasma system // Тр. ⅩⅢ Междунар. семинара по плазмохимии. Пекин, 1997. -Т. 5. С. 1898-1899.

[5] **Жуков М. Ф., Лукашов В. П., Пак Х. С. и др.** Применение плазменных систем для переработки медицинских отходов // Тр. 3-го Междунар. Совещ. “генераторы низкотемпературной плазмы и технологии”. -Новосибирск, 1997.

[6] **Багрянцев Г. И., Ващенко С. П., Лукашов В. П., Тимощевский А. Н.** Плазмотермическое обезвреживание твердых отходов. Нетрадиционные технологии в строительстае // Материалы 2-го Междунар. Науч. -техн. Семинара. Том.: Изд. Том. Арх. -строит. ун-та, 2001. -С. 201-210.

[7] **Ariake K., Kaga A., Matsuoka Y. et al**. Plasma slagging system for incineration of ash // FAPIG, -1995. -N 144. -P. 3-8.

[8] **Пат.** РФ № 2183794, МКИ 7F 23G 5/00 51/6 Способ плазмотермической переработки твердых отходов и устройство для его осуществления/ Г. И. Багрянцев, С. П. Ващенко, В. П. Лукашов и др // БИ. -2001. -№ 16.

[9] **Жуков М. Ф., Засыпкин И. М., Тимощевский А. Н. и др.** Электродуговые генераторы низкотемпературной плазмы. -Новосибирск: Наука. 1999. -712с. -(Низкотемпературная плазма Т. 17).

[10] **Артамонов А. Г.** Переработка различных органических отходов в плазмохимическом реакторе // Аппараты высокотемпературной техники. -М.: ИХМ 1988. -С. 56-75.

[11] **Пат.** РФ № 2213766, МКИ C10 G 15/12 Способ получения синтез-газа из отходов пластмасс и устройство для его осуществления / Г. И. Багрянцев, С. П. Ващенко, В. П. Лукашов и др // БИ. -2003. -№ 28.

第 19 章

[1] **Leshok Ch.** Prospects of coal-fired thermal power plants in USA // Power Eng. Intern. -2000. -Vol. 8, N 4. -P. 18-22.

[2] **Cletcins K.** World power policy. Using a technology of a the-stage combustion for NO_x suppression on solid fuel boilers in Europe and CIS // Opening Rep. Europ. Commission for Power Engineering and Transport. -Moscow: Russian J. S. Co. “United Power System of Russian”. All-Russian Technical Institute. -2000. -P. 4-17.

[3] **Мессерле В. Е., Сакипов З. Б., Ибраев Ш. Ш.** Электротермохимическая подготовка угля к сжиганию. -Алматы: Наука, 1993. -259с.

[4] **Karpenko E., Messerle V.** The current status and prospects of using plasma-energy technologies in heat power industry // Proc. Sixth Intern. conf. Technol. Combustion for a Clean Environment “Clean Air”. -Porto, - 2001. Vol. Ⅱ. -P. 791-794.

[5] **Ustimenko A., Lockwood F., Karpenko E., Messerle V.** Plasma complex processing of power coais // Ibid. -Vol. Ⅲ. -P. 1473-1480.

[6] **Messerle V., Karpenko E., Lockwood F., Ustimenko A.** Plasma-energy technologies of solid fuel use on thermal power plants // Ibid. -Vol. Ⅲ. -P. 1465-1468.

[7] **Karpenko E., Messerle V., Peregudov V.** Plasma thermochemical preparation of coals for reduction on fuel-oil consumption at coal-fired TPS // Thermal Engineering. -2002. -N1. -P. 24-28.

[8] **Karpenko E., Жуков М. Ф., Мессерле В. Е., Перегудов В. С.** Научно-технические основы и опыт эксплуатачии плазменных систем воспламенения угля на ТЭС (безмазутная растопка котов и стабилизация горения пылеугольного факела). -Новосибирск: Наука. 1998. -137с.

[9] **Плазмотроны.** Исследования. Проблемы / М. Ф. Жуков, А. Н. Тимощевский, В. С. Перегудов и др –Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1995. -203с.

[10] **Перегудов В. С., Урбах Э. К., Карпенко Е. И., Буянтуев С. Л.** Особенность технологии и характеристики празмотронов для воспламенения углей // 2-й Междунар. Симп. по теоретической и прикладной плазмохимии. -Иваново, 1995. -С. 417-421.

[11] **Карпенко Е. И., Мессерле В. Е., Чурашев В. Н.** Экологическая и экономическая производительность плазменных технологий переработки твердых топлив. -Новосибирск: Наука. 2000. -159с.

第 20 章

[1] **Жуков М. Ф., Карпенко Е. И., Перегудов В. С. и др.** Плазменная безмазутная растопка котлов и стабидизация горения пылеугольного факела –Новосибирск: Наука. 1995. -304с. -(Низкотемпературная плазма Т. 16).

[2] **Калиненко Р. А., Левицкий А. А., Мессерле В. Е. и др.** Электротермохимическая переработка углей. Математическая модель и эксперимент // Химия высоких энергий. -1990. -Т. 24, № 3. -С. 272-277.

[3] **Карпенко Е. И., Жуков М. Ф., Перегудов В. С. и др.** Научно-технические основы и опыт эксплуатачии систем плазменных воспламенения углей. -Новосибирск: Наука. 1998. -150с.

[4] **Сакипов З. Б., Мессерле В. Е., Ибраев Ш. Ш.** Электротермохимическая подготовка угля к сжиганию. -Алматы: Наука, 1993. -259с.

[5] **Карпенко Е. И., Мессерле В. Е.** Плазменно-энергетические топливоиспользования –Новосибирск: Наука. 1998. -Т. 1. -385с.

[6] **Перегудов В. С.** Кинетический расчет плазменного воспламенения угля при различных начальных условиях // Теплофизика и аэромеханика -2002. -Т. 9, № 1. -С. 29-36.

[7] **Карпенко Е. И., Мессерле В. Е., Перегудов В. С. и др.** Результаты испытаний плазменной технологии безмазутной растопки котла ТП-240 и подсветки пылеугольного факела на Черепетской ГРЭС // Энергетика, информатика и плазменные технологии: Тр. Науч. Конф. Преподавателей, науч. работников и аспирантов, посвященной 35-летию со дня образования университета. -–Улан Удэ, 1997. С. 69-77.

[8] **Карпенко Е. И., Мессерле В. Е., Перегудов В. С.** Термохимическая подготовка угля для снижения потребления мазута на угольных ТЭС // Теплоэнергетика. -2002. -№ 1. -С. 24-28.

[9] **Синярев Г. Б., Ватолин Н. А., Трусов Б. Г., Монсеев Г. К.** Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. -М.: Наука, 1982. -263с.

[10] **Карпенко Е. И., Буянтуев С. Л., Ибраев Ш. Ш., Мессерле В. Е.** Плазмохимические процессы и аппараты в решении природоохранных задач. -Улан Удэ: БНЦ СО РАН, 1992. -112с.

[11] **Энергетические** топлива СССР (Ископаемые угли, горючие сланцы, торф, мазут и горючий газ): Справочник / И. И. Матвеева, Н. В. Новицкий, В. С. Вдовченко и др –М.: Энергия, 1978. -126с.

[12] **Эджертон А.** Пределы воспламенения // Вопросы горения и детонационных волн / Под ред. А. С. Предводителева. -М.: 1958. -С. 11-17.

[13] **Бабий В. И., Куваев Ю. Ф**. Горение угольной пыли расчет пылеугольного факела. -М.: Энергоатомиздат, 1984. -208с.

[14] **Ахмедов Р. Б., Цирульников Л. М.** Технология сжигания горючих газов и жидких топлив. -Л.: Недра, 1984. -238с.

第 21 章

[1] **Карпенко Е. И., Жуков М. Ф., Мессерле В. Е. и др.** Научно-технические основы и опыт эксплуатачии систем плазменных воспламенения углей на ТЭС(безмазутная растопка котлов и стабидизация горения пылеугольного факела). -Новосибирск: Наука. 1998. -137с.

[2] **Тимошевский А. Н., Засыпкин И. М., Ващенко С. П. и др.** Применение систем плазменных воспламенения угольной пыли в котлах Таштагольской производсвенно-отопительной котельгой // Новости теплоснабжения. 2002. -№ 1. С. 14-20.

[3] **Зайденварг В. Е., Трубецкой К. Н., Мурко В. И., Нехороший И. Х.** Произвосдво и использование водоугольного топлива. -М.: Изд-во ВГИ, 2001. -173с.

[4] **Пузырев Е. М., Мурко В. И., Звягин В. Н. и др.** Результаты опытно-промышленных испытаний работы мазутного котла ДКВР-6, 5-13 на водоугольном топливе // Теплоэнергетика. -2001. -№ 2. -С. 69-71.

[5] **Пат.** РФ № 2145038, М. Кл. 7F 23 Q 5/00. Способ зажигания и стабилизация горения водоугольного топлива в форкамере / В. И. Мурко, М. П. Фомичева, А. Н. Тимошевскй, И. М. Засыпкин и др. -№97120914/06 Заявл. 03. 12. 97; Опубл. 27. 01. 2000; Бюл. -№ 3.

[6] **Пат.** РФ № 2134841, М. кл. 7F23Q5/00. Способ зажиганияи жидкого преимущественно водоугольного топлива и устройство для его осуществления /В. И. Мурко, А. Н. Тимошевскй, И. М. Засыпкин и др. -№ 97121280/06; Заявл. 03. 12. 97; Опубл. 20. 08. 99; Бюл. -№ 23.

[7] **Жуков М. Ф., Засыпкини И. М., Тимошевскй А. Н., Мурко В. И.** Применение систем плазменных воспламенения при сжигание и водоугольной суспензии // Материалы Междунар. Науч. -техн. Семинара “Нетрадиционные технологии в строительстве”, 25-28 мая 1999г. Томск, 1999. Ч. 1. -С. 62-68.

[8] **Жуков М. Ф., Карпенко Е. И., Перегудов В. С. и др.** Плазменная безмазутная растопка и стабилизация горения пылеугольного факела. -Новосибирск: Наука. 1995. -304с. -(Низкотемпературная плазма Т. 16).

[9] **Мурко В. И., Звягин В. Н., Федяев В. И., и др.** Аспекты приготовления и результаты эффективного применения водоугольного топлива // Химия угля на рубеже тысячелетий: Сб. Тр. Междунар. Науч. Конф. и школы-семинара ЮНЕСКО. -Клязьма, 2000. -Ч. 1. -С. 105-110.

[10] **Делягин Г. Н.** Сжигание водоугольных суспензий –метод использования обводненных твердых топлив: Автореф. дис.... д-ра. техн. наук. -М.: ИГИ, 1970. -С. 32.

[11] **Вильямс Ф. А.** Теория горения. -М.: Наука, 1971. -С. 616.

第 22 章

[1] **Плазмохимический** синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов / В. П. Сабуров, А. Н. Черепанов, М. Ф. Жуков и др. -Новосибирск: Наука. 1995. -344с. -(Низкотемпературная плазма Т. 12).

[2] **Упрочнение** металлических полимерных и эластомерных материалов ультрадисперсными

порошками плазмохимического синтеза / М. Ф. Жуков, И. Н. Черский, А. Н. Черепанов и др. -Новосибирск: Наука. 1999. -321с. -(Низкотемпературная плазма Т. 14).

[3] **Крушенко Г. Г., Балашов Б. А., Василенко З. А. и др.** Повышение механических свойств алюминиевых литейных сплавов с помощью ультрадисперсных порошков // Литейн. пр-во. -1991. -№ 4. -С. 12-18.

[4] **Крушенко Г. Г., Миллер Т. Н., Фильков М. Н. и др.** Применение ультрадисперсных порошков химических соединений при литье слитков из алюминия и деформируемых алюминиевых сплавов // Цв. Металлы. -1992. -№ 10. -С. 52-58.

[5] **Крушенко Г. Г., Мишин А. С.** Сварка листов из сплава Амг 6 прутком. содержащим ультрадисперсные порошки // Свароч. пр-во. -1995. -№ 1. С. 2-3.

[6] **Берг П. П**. Формовочные материалы. -М.: Машгиз, 1963. -237с.

[7] Куманин И. Б. Вопросы теории литейных процессов. -М.: Машиностроение, 1976. -216с.

[8] **Книпп Э.** Пороки отливок / Пер. с нем. -М.: Машгиз, 1958. -276с.

[9] **Эйнштейн А., Смолуховский М.** Броуновское движение. М.: Л.: ОПТИ, 1936. -607с.

[10] **Крушенко Г. Г., Черпанов А. Н., Терескова Т. Н., Жуков М. Ф.** Повышение седиментационной устойчивости противопригарных покрытий с помощью ультрадисперсных порошков // Тез. Докл. Ⅳ Сиб. семинара“Устойчивость течений гомогенных и гетерогенных жидкостей”. 23-25 Апр. 1997 г. -Новосибирск: ИТПМ СО РАН, 1997. -С. 62.

[11] **А. с.** СССР 980922. Противопригарная краска для литейных форм и стержней /Г. Г. Крушенко, М. Ф. Жуков, П. А. Михалев и др. -№ 3288960; Заявл. 13. 05. 81// БИ. -1982. - № 46.

[12] **Крушенко Г. Г., Терескова Т. Н., Михалев П. А**. Противопригарная краска на основе ультрадисперсных порошков // Литейн. пр-во. -1982. -№ 5. -С. 33.

[13] **Пат.** РФ 2048952. Противопригарная краска для литейных форм и стержней / И. В. Усков, В. Ф. Пинкин, Г. Г. Крушенко и др. -№ 5015205; Заявл. 02. 12. 91; Опубл. 27. 11. 95 // БИ. -1995 -№ 33.

[14] **Усков И. В., Крушенко Г. Г.** Противопригарное покрытие для стальных отливок // Литейн. пр-во. -1994. -№ 3. -С. 9-10.

[15] **Крушенко Г. Г. Балашов Б. А., Василенко З. А.** Новая кокильная краска для отливок из алюминиевых сплавов // Литейн. пр-во. -1995. -№ 6. -С. 26.

第 23 章

[1] **Лякишев Н. П., Щербединский Г. В.** Проблема создания высококачественных сталей

Вестн. АН СССР. -1991. -№ 12. -С. 50-60.

[2] **Спиридонов Н. В., Кобяков О. С., Куприянов И. Л.** Плазменные и лазерные методы упрочнения деталей машин. -Минск; Высш. Шк., 1988. -155с.

[3] **Месяц Г. А.** Импусдьные сильноточные электронно-лучевые устройства и их применение в технологии // Тр. междунар. Конф. по электронно-лучевым технологиям. -София; Изд. БАН, 1986. -С. 144-150.

[4] **Дворников В. Н., Русин П. И.** Импусльная закалка с высокоэнергетического нагрева ТВЧ / Тез. Докл. Всесоюз. Науч. -техн. Конф. "Ноыые материалы и технологии термической обработки металлов". -Киев, 1985. -С. 68.

[5] **Shepeliakovsky K., Ushakov B.** Induction surface hardening-progressive technology of ⅩⅩ and ⅩⅩⅠ centuries / Proc. 7th Int. Congr. Heat Treat. Mater., Moscow, Dec. 1990. -M., 1990. - P. 33-40.

[6] **Русин Р. И., Федосиенко С. С., Барутенко А. А., Сафаров Э. П.** Свойства и структурное состояние закленной зоны штамповых стлей / / Термич. Обраб. стали. -Ростов и/Д; Ин-т с. -х. Машиностр., 1991. -С. 103-107.

[7] **Crepaz G.., Giordano L., Lupl S., Tizianl A.** High-freguency induction surface hardening by multiple power pulses / Proc. 3rd IFHT Int. Congr. Heat Treat. Mater., Shanghai, 1983. -L., 1984. -P. 8/10-8/15.

[8] **Поляк М. С.** Технология упрочнения. -М.: Машиностроение, 1995. Т. 1. -824с.

[9] **Frungel F.** Des inductive partieile impulseharteverfahren mit 27 MH // HTM. -1982. Bd 37, N3. -S. 81-56.

[10] Stahli H. Kuzzeit – Warmebehandlung. Ber. 12 Jahr // HTM. -1984. -Bd 39, N 3 , -S. 81-90.

[11] **Кидин И. Н.** Термическая обработка стали при индукционном нагреве. -М.: Металлургиздат, 1950. -316с.

[12] **Турлыгин С. Я.** Некоторые вопросы высокочастотного нагрева стали для закалки. -М.: Л.: Госэнергоиздат, 1959. -168с.

[13] **Eriesson T.** Thermal and austenitic thermochemical surface hardening of steels // Adv. Surface Treat.: Technol., Appl. Eff. -Oxford, 1986. -Vol. 2. -P. 3-20.

[14] **Megaw J. H.** Application of energy density heating in heat treatment practice // Proc. 3rd Int. Congr. Heat Treat. Mater., Shanghai, 1983. -L., 1984. -P. 2. 1-2. 8.

[15] **Melander V.** Theoretical and experimental study of stationary and progressive induction hardening // J. Heat. Treat. -1985. -Vol. 4, N 2. -P. 145-166.

[16] **Высрозакаленные** металлические справы / Под ред. С. Штиба, Г. Варлимонта. -М.: Металлургия, 1989. -373с.

[17] **Созонова В. А., Заболоцкая И. А.** Морфологические особенности роста дендритов в условиях сильного переохалаждения // Тез. Докл. 7 Всесоюз. Конф. по росту кристаллов. -М.: 1988. -Т. 3. -С. 73-74.

[18] **Коган М. Г.** Нестационарная теплопроводность при нагреве металлов в электромагнитном поле // Физ. -хим. Обраб. Матер. -1967. -Вып. 1. -С. 33-38.

[19] **Хвичия К. Л.** Исследование электромагнитного и температурного полей индуктора с применением ЦВМ: Автореф. Дис.... конд. Техн. Наук. -Тбилиси, 1975. -18с.

[20] **Хвичия К. Л.** О расчете установок для индукционной плавки металлов // Тр. ВЦ АН ГССР. Вопр. Прикл. Матем. - 1971. -С. 131-139.

[21] **Щукин В. Г., Марусин В. В.** Теплофизика ВЧ-импульсной закалки стальных деталей. -Новосибирск: ИТ СО АН СССР, 1990. - 46с. -(Препр. № 239-90).

[22] **Щукин В. Г., Марусин В. В.** ВИЗ стальных деталей. Расчет динамики нагрева // Теплофизика кристаллизация и высокотемпературной обработки материалов / Ред. Н. А. Рубцов, А. С. Басин. -Новосибирск: ИТ СО АН СССР, 1990. -С. 141-150.

[23] **Щукин В. Г., Марусин В. В.** Высокочастотная импусльная закалка стали. Стадия кристаллизации // Кристаллизация и компьютерное моделирование. -Ижевск: Изд. УГУ, 1991. -С. 38-42.

[24] **Щукин В. Г., Марусин В. В.** Двухфазная зона при ВЧ-импульсной закалке // Сиб. Физ. -техн. Журн. -1992. -Вып. 1. -С. 122-128.

[25] **Жуков М. Ф., Щукин В. Г., Неронов В. А., Марусин В. В.** Высокочастотная импусльная закалка стали // Физ. -хим. Обраб. Матер. -1994. -Вып. 6. -С. 98-108.

[26] Щукин В. Г., Зиновьева В. П., Марусин В. В. ВИЗ стальных деталей. Получение“толстых”закаленных слоев // Изв. СО АН СССР Сер. Техн. наук. -1989. -вып. 2. -С. 102-106.

[27] **Щукин В. Г., Зиновьева В. П., Марусин В. В.** Влияние параметров процесса ВИЗ на глубину закаленного слоя // Сиб. Физ. -техн. Журн. -1991. -Вып. 6. -С. 88-94.

[28] **Пат.** России. №1708862. Способ упрочнения стальных изделий / В. П. Костылев, В. В. Мрусин. Опубл. 07. 06. 93.

[29] **Marusin V. V., Neronov V. A., Shchukin V. G.** High-frequency Pulsed Quenching / Adv. Surface Coating and Hardening Technol. Cambridge Intern. Sci. Publ. -1997. -Vol. 3. -P. 1-34.

[30] **Пат.** России. № 2057200 Способ обработки изделий их сталей / М. Ф. Жуков, В. А. Неронов, В. В. Марусин. Опубл. 27. 03. 96.

[31] **Пат.** России. № 2075232 Способ отжига стальных изделий / М. Ф. Жуков, В. А. Неронов, В. В. Марусин. Опубл. 10. 05. 97.

[32] **Щукин В. Г., Марусин В. В.** ВЧ-импульсная обработки сталей //Тр. Междунар. Конф. “НОВТ-97”. -Новосибирск, 1997. -Т. 4. -С. 168-182.

[33] **Щукин В. Г., Бердический М. Г., Марусин В. В. и др.** Теплофизические особенности ВЧ-обработки сталей и ВЧ-осаждения покрытий // Теплофизика и аэромеханика. -1998. -Т. 5, № 1. С. 113-120.

[34] **Марусин В. В., Могилевский М. А., Тесленко Т. С. и др.** Некоторые закономерности структурообразования при ВЧ-импульсной закалке сталей // Проблемы машиностроения и надежности машин. -1998. -№ 3. -С. 77-83.

[35] **Shchukin V. G., Marusin V. V.** The high-frequency quenching processes simulation // Thermal Plasma Torches and Technol / Ed. O. P. Solonenko. Cambridge Intern. Sci. Publ. -Cambridge, 1998. -Vol. 2. -9p.

[36] **Щукин В. Г., Марусин В. В.** Упрочняющая ВЧ-обработка стальных покрытий // Материалы 2-й Междунар конф“Пленки и покрытия-98”-СПб.

[37] **Shchukin V. G., Marusin V. V.** Kinetics of non-homogenized austenite by power pulse HF treating of steels // Thes. 5 Int. Symp. “Adv. Mat. And Proc.”. Tomsk, 1999. S. 111-112.

[38] **Марусин В. В Щукин В. Г.** ВИЗ деталей машин на ж-д транспорте // Материалы конф“Транссиб-99”–Новосибирск, 1999. -С. 373-377.

[39] **Солоненко ОП Алхимов АП Щукин В. Г. и др.** Высокоэнергеческие процессы обработки материалов / Ред МФ Жуков ВМ Формин –Новосибирск Наука 2000. -425с.

[40] **Ловчиков АН Щукин В. Г., Марусин В. В.** Борирование стали при ВЧ-импульсной обработке // Проблемы машиностроения и надежности машин. -2000. -№ 1. -С. 80-84.

[41] **Сербиннович СИ Толочко БП Марусин В. В.** Определение остаточных напряжений в упрочненом слое стали при ВИЗ // Тр. 16-й Междунар конф по численным методам решения задач упругости и пластичности –Новосибирск ИТПМ 1999. -6с.

第 24 章

[1] **Урюков Б. А.** Теория эрозии электродов в нестационарных пятнах электричесой дуки // Эксперементальные исследования плазмотронов. -Новосибирск: Наука. 1997.

[2] **Аньшаков А. С., Тимошевский А. Н., Убрах Э. К.** Эрозия медного цилиндрического катода в воздушной среде // Изв. СО АН СССР Сер. Техн. наук. -1988. -№ 7, вып. 2.

[3] **Раховский В. И.** Эрозия катода в контрагированном разряде// Изв. СО АН СССР Сер. Техн. наук. -1975. -№ 3, вып. 1.

[4] **Болановский В.** Некоторые вопросы импульсной модели прикатодной зоны электричесой дуки // Изв. СО АН СССР Сер. Техн. наук. -1979. -№ 8, вып. 2.

[5] **Гермох В.** Струи плазмы в электродных областях сильноточных разрядов // Изв. СО АН СССР Сер. Техн. Наук, -1973. -№ 13, вып. 3.

[6] **V. Hermoch** // Чехосло. Физ. Журн. -1959. -№ 9.

[7] **Жуков М. Ф., Коротеев А. С., Урюков Б. А.** Прикладная динамика термической плазмы. -Новосибирск: Наука, 1975.

[8] **Рыкалин Н. Н.** Тепловые основы сварки. -М.: Изд-во АН СССР, 1947.

[9] **Михайлов Б. И., Тимошевский А. Н., Убрах Э. К.** Влияние температуры цилиндрического катода на их эрозию // Изв. СО АН СССР Сер. Техн. наук. -1985. -№ 10, вып. 2. -С. 69-73.

[10] **Смирягин А. П., Смирягина Н. А., Убрах Э. К.** Промышленные цветные металлы и сплавы -М.: Металлургия, 1974.

[11] **Бричкин А. В., Болотов А. В., Борисова Т. В.** К динамике электродных пятен электрической дуги // ЖТФ. -1966. Т. 36. вып. 7.

结 束 语

自从1802年俄罗斯学者彼得罗夫发明电弧以来，电弧是一种有效的加热、熔炼、汽化材料以及实现化学转变的手段，对研究电弧的过程起了很重要的作用。第一批电弧发生器是在19世纪末出现的，目的是为了进行等离子体化学过程。在整个20世纪，研究电弧和它的实际应用是不可分的。电弧研究扩大了应用低温等离子体的领域，出现了新的方向：等离子体化学和冶金过程，等离子体切割、焊接和喷涂，宇宙空间研究，能源，热解复杂的有机和无机化合物(这里面有含毒的)，合成新的材料。现在很难找到不应用低温等离子体发生器的科学和技术领域。低温等离子体发生器的功率范围为几百瓦至几百兆瓦，工作时间为几百至几千小时。工作介质利用了各种各样的气体甚至液体。

在《低温等离子体丛书》第20卷里，描绘了电弧放电研究者面临的问题(不仅仅是电弧等离子体，还有高频等离子体、辉光放电等离子体等)。要加强计算和理论研究的作用，而且在实验工作中要研究电弧特性，并过渡到局部的、允许研究电弧放电的精细结构及其和气体的相互作用。

在工艺应用的部分，本书主要列出基础的评述性材料，指明其研究前景和生产新材料的方向，如在能源和气动力学方面的研究。

由于这些工作是直接和朱可夫紧密相关的，我们以朱可夫在《低温等离子体丛书》第17卷中的话作为结尾，这些话对于整个丛书和本卷都有现实意义："这里讨论的问题是不同学科的结合点。只有综合各种途径，协调不同科学和实际方向的专家，在他们的共同努力下，才有可能解决。"

《现代物理基础丛书》已出版书目

(按出版时间排序)

1．现代声学理论基础	马大猷 著	2004.03
2．物理学家用微分几何(第二版)	侯伯元，侯伯宇 著	2004.08
3．数学物理方程及其近似方法	程建春 编著	2004.08
4．计算物理学	马文淦 编著	2005.05
5．相互作用的规范理论(第二版)	戴元本 著	2005.07
6．理论力学	张建树，等 编著	2005.08
7．微分几何入门与广义相对论(上册・第二版)	梁灿彬，周彬 著	2006.01
8．物理学中的群论(第二版)	马中骐 著	2006.02
9．辐射和光场的量子统计	曹昌祺 著	2006.03
10．实验物理中的概率和统计(第二版)	朱永生 著	2006.04
11．声学理论与工程应用	朱海潮，等 编著	2006.05
12．高等原子分子物理学(第二版)	徐克尊 著	2006.08
13．大气声学(第二版)	杨训仁，陈宇 著	2007.06
14．输运理论(第二版)	黄祖洽 著	2008.01
15．量子统计力学(第二版)	张先蔚 编著	2008.02
16．凝聚态物理的格林函数理论	王怀玉 著	2008.05
17．激光光散射谱学	张明生 著	2008.05
18．量子非阿贝尔规范场论	曹昌祺 著	2008.07
19．狭义相对论(第二版)	刘辽，等 编著	2008.07
20．经典黑洞与量子黑洞	王永久 著	2008.08
21．路径积分与量子物理导引	侯伯元，等 著	2008.09
22．量子光学导论	谭维翰 著	2009.01
23．全息干涉计量——原理和方法	熊秉衡，李俊昌 编著	2009.01

24．	实验数据多元统计分析	朱永生 编著	2009.02
25．	微分几何入门与广义相对论(中册・第二版)	梁灿彬，周彬 著	2009.03
26．	中子引发轻核反应的统计理论	张竞上 著	2009.03
27．	工程电磁理论	张善杰 著	2009.08
28．	微分几何入门与广义相对论(下册・第二版)	梁灿彬，周彬 著	2009.08
29．	经典电动力学	曹昌祺 著	2009.08
30．	经典宇宙和量子宇宙	王永久 著	2010.04
31．	高等结构动力学(第二版)	李东旭 编著	2010.09
32．	粉末衍射法测定晶体结构(第二版．上、下册)	梁敬魁 编著	2011.03
33．	量子计算与量子信息原理	Giuliano Benenti 等 著	
	——第一卷：基本概念	王文阁，李保文 译	2011.03
34．	近代晶体学(第二版)	张克从 著	2011.05
35．	引力理论(上、下册)	王永久 著	2011.06
36．	**低温等离子体**	**B. M. 弗尔曼，И. M. 扎什京 编著**	
	——等离子体的产生、工艺、问题及前景	**邱励俭 译**	**2011.06**
37．	量子物理新进展	梁九卿，韦联福 著	2011.06